SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 166
N° DE SÉRIE : 97

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Marc SANQUER

Mise au point d'une méthode de calcul des phonons au centre de la zone de brillouin applicable aux cristaux moléculaires. Comparaison avec les résultats expérimentaux dans le cas des monocristaux de durene, d'iododurene, de chlorodurene et d'hexamethylbenzene.

Soutenue le 14 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

M. J. MEINNEL	Professeur	Président
M. S. LEACH	Directeur de Recherches au C.N.R.S.	Examinateur
M. C. HAEUSLER	Maître de Conférences	Examinateur
M. M. A. NUSIMOVICI	Maître de Conférences	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0003

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 166
N° DE SÉRIE : 97

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Marc SANQUER

Mise au point d'une méthode de calcul des phonons au centre de la zone de brillouin applicable aux cristaux moléculaires. Comparaison avec les résultats expérimentaux dans le cas des monocristaux de durene, d'iododurene, de chlorodurene et d'hexamethylbenzene.

Soutenue le 14 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

M. J. MEINNEL	Professeur	Président
M. S. LEACH	Directeur de Recherches au C.N.R.S.	Examinateur
M. C. HAEUSLER	Maître de Conférences	Examinateur
M. M. A. NUSIMOVICI	Maître de Conférences	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs	Maîtres de Conférences & Chargés de Cours
Melle CHARPENTIER M.	M. LEGOUPIL J.
M. GUERINDON J.	M. HOUDEBINE J.
M. METIVIER M.	M. EUVRARD D.
M. GIORGIUTTI I.	M. NEDELEC J. C.
M. BRUNEL A.	M. VERJUS J. P.
M. TOUGERON J. C.	M. TRILLING L.
M. MIGNOT A.	M. FERRAND D.
	M. GUIVARC'H Y.
	M. KEANE M. (M. C. associé)
	M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.	M. GUIDINI
M. VIGNERON L.	M. HAEUSLER C.
M. LE BOT J.	M. ARQUES P. Y.
Mme ROBIN née SALOMOND	M. DECAMPS E.
M. ROBIN S.	M. NUSIMOVICI M. A.
M. LE MONTAGNER S.	
M. MEVEL J. Y.	
M. MEINNEL J.	
M. REGENSTREIF E.	
M. BRUN P.	
M. LE ROUX E.	
M. DUBOST	

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.
M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)
M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.
Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.
M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physicochimie Structurale, devenu Groupe de Physique Cristalline.

J'adresse l'expression de ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur MEINNEL qui m'a proposé un sujet de thèse et m'a constamment soutenu tout au long de ce travail.

Monsieur S. LEACH, Directeur de Recherche au C.N.R.S. a bien voulu faire partie du Jury de Thèse, je le remercie pour ses nombreuses et pertinentes remarques qui m'ont beaucoup aidé dans la rédaction du texte définitif.

Monsieur le Professeur NUSIMOVICI a bien voulu me faire bénéficier de ses profondes connaissances de la théorie du solide.

Monsieur le Professeur HAEUSLER, par ses fructueuses remarques au sujet de ce travail, m'a permis d'en préciser la portée.

J'adresse ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur FREYMANN qui m'a permis d'utiliser les matériels les plus perfectionnés de son Laboratoire. Je lui suis reconnaissant également pour les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Je remercie les personnes suivantes

- l'Ensemble des chercheurs du Laboratoire pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée aux différents stades de ce travail et pour le très haut niveau d'ambiance scientifique qu'ils ont su entretenir. Monsieur MESSAGER m'a notamment fait profiter de ses connaissances en Physique Cristalline. Les discussions fécondes avec Messieurs DELUGEARD, BAUDOUR, BALCOU, CHARBONNEAU, GIRARD, TONNARD et Mesdames GRANGER et RIVET m'ont été très utiles.

- Le Personnel Technique du Laboratoire, Monsieur LEFEUVRE pour son aide lors des manipulations et Monsieur GEHANNO, verrier, dont la dextérité a été décisive lors de la préparation des monocristaux, Mademoiselle CHASSONNEAU à qui je dois les figures de ce texte, Madame TCHEN pour le soin qu'elle a apporté à la frappe de mon manuscrit.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
1 ——— METHODES UTILISEES - CALCUL DES FREQUENCES DES PHONONS DE VECTEURS D'ONDE NULS	3
1.1 ——— MODELE DE CRISTAL MOLECULAIRE	3
1.1.1 ——— Symétrie cristalline	3
1.1.2 ——— Modèle moléculaire - Molécule rigide	6
1.1.3 ——— La dynamique des réseaux moléculaires	7
1.1.4 ——— Coordonnées de déplacement	10
1.1.4.1 —— Translations	10
1.1.4.2 —— Pivotement	10
1.1.4.3 —— Construction des coordonnées de symétrie appartenant à une représentation donnée	12
1.1.5 ——— Méthode de calcul des dérivées du potentiel	13
1.1.6 ——— Choix des potentiels	15
1.1.6.1 —— Potentiel électrostatique	15
1.1.6.2 —— Potentiels de Van der Waals - Coefficients empiriques	16
1.1.7 ——— Convergence des calculs	18
1.1.8 ——— Tests de vérification des paramètres proposés	19
1.1.8.1 —— Etude de la structure cristalline	19
1.1.8.2 —— Chaleur de sublimation	20
1.1.8.3 —— Barrière de potentiel	20
1.1.8.4 —— Calcul des fréquences de phonons	22
1.2 ——— INTENSITES - REGLES DE SELECTION	23
1.2.1 ——— Intensité en Infra-Rouge	23
1.2.2 ——— Intensités et règles de sélection en Effet Raman	23
1.3 ——— ETUDE DES FORMES DE RAIES	29
1.3.1 ——— Modèles classiques	29
1.3.2 ——— Modèles quantiques	29

1.3.3 —— Modèle proposé 29

1.4 —— METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES 33
1.4.1 —— Synthèse, travail des monocristaux 33
1.4.1.1 —— Purification des produits 33
1.4.1.2 —— Taille des monocristaux 33
1.4.2 —— Spectrographes utilisés 34
1.4.2.1 —— Spectrographie Raman. Dispositif d'étude de la polarisation du rayonnement émis par un monocristal 34
1.4.2.1.1 — Détermination de la "fonction d'appareil" 34
1.4.2.1.2 — Modification de la forme et de l'intensité apparente des raies spectrales en fonction de la fonction d'appareil 35
1.4.2.2 —— Spectrographie infra-rouge lointain 37

2 —— COMPARAISONS DE FREQUENCES DE PHONONS CALCULEES PAR NOTRE METHODE ET DES VALEURS OBSERVEES EXPERIMENTALEMENT 42
2.1 —— PROGRAMME DE CALCUL 42

2.2 —— ETUDE DU BENZENE 44
2.2.1 —— Intérêt d'une étude de la dynamique du réseau du benzène 44
2.2.2 —— Analyse théorique 45
2.2.3 —— Calculs effectués avec notre programme 46
2.2.3.1 —— Choix des paramètres d'interaction 46
2.2.3.2 —— Choix du modèle moléculaire 48
2.2.3.3 —— Etude en fonction de la température 49
2.2.3.4 —— Autres calculs effectués sur le benzène 50
2.2.3.5 —— Comparaison des résultats calculés avec ceux publiés récemment 55

2.3 —— ETUDE DU NAPHTALENE 58
2.3.1 —— Etudes expérimentales antérieures 58
2.3.2 —— Etude théorique 59
2.3.2.1 —— Résultats antérieurs 59
2.3.2.2 —— Nos résultats 61

2.4 —— ANTHRACENE 63

2.5 —— ETUDE DU PARADICHLOROBENZENE 65
2.5.1 —— Travaux antérieurs 65
2.5.2 —— Nos résultats 66

3 ——— ETUDE DU DURENE ET DE SES DERIVES 68
3.1 ——— DURENE 68
3.1.1 ——— Structure et principales études antérieures de spectroscopie 68
3.1.2 ——— Etude expérimentale des vibrations "externes" du durène 70
3.1.2.1 —— Conditions expérimentales 70
3.1.2.2 —— Interprétation des résultats expérimentaux dans le cadre de la théorie de Kastler et Rousset 70
3.1.3 ——— Détermination du potentiel cristallin du durène 77
3.1.4 ——— Détermination des fréquences de phonons à partir du potentiel calculé 77

3.2 ——— ETUDE DE L'HEXAMETHYLBENZENE 82
3.2.1 ——— Structure et études antérieures 82
3.2.2 ——— Calcul du potentiel et des fréquences de phonons 83

3.3 ——— ETUDE DE L'IODODURENE 85
3.3.1 ——— Structure et données antérieures 85
3.3.2 ——— Etude expérimentale des spectres Raman et Infra-rouge 85
3.3.3 ——— Interprétation des données spectroscopiques dans le cadre de la théorie de Kastler et Rousset 86
3.3.4 ——— Etude des potentiels 93

3.4 ——— ETUDE DU CHLORODURENE 96
3.4.1 ——— Structure et travaux antérieurs 96
3.4.2 ——— Etude des potentiels cristallins dans le chlorodurène 97
3.4.3 ——— Etude spectroscopique des phonons dans le chlorodurène. Interprétation dans le cadre de la théorie de Kastler Rousset 97
3.4.4 ——— Fréquences de phonons calculées à partir des potentiels 98

CONCLUSION 103

BIBLIOGRAPHIE 105

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, un certain nombre de chercheurs du Groupe de Recherches de Physico-Chimie Structurale (actuellement Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale) avait entrepris une étude systématique des propriétés physiques des cristaux moléculaires possèdant des phases plastiques, recherchant dans quelles conditions - symétrie stérique, répartition des masses, polarité... - la réorientation moléculaire pouvait apparaître.

Dans ce but des études ont été poursuivies pour connaître la structure cristalline, les propriétés diélectriques, les spectres de résonance protonique, la spectroscopie Raman ou Infra-Rouge.

Dans notre thèse de troisième cycle nous avions plus particulièrement étudié le spectre des vibrations internes de monocristaux d'iododurène, l'objet de cette thèse étant, par contre, d'étudier les spectres de phonons de basse fréquence du durène et de dérivés substitués du durène, et de voir quelles particularités caractérisent les cristaux à "phases réorientationnelles".

Dans ce but nous avons mis au point une méthode simple de calcul des fréquences de phonons basée sur l'emploi des potentiels d'interaction atome-atome. Nous nous sommes particulièrement intéressé au cas d'un cristal formé de molécules très symétriques, le benzène, dont les propriétés dynamiques sont connues, puis nous avons étendu notre méthode de calcul soit à des cristaux durs, à molécules fixées dans le réseau, paradichlorobenzène, durène, iododurène, soit à des cristaux où toutes les molécules se réorientent, hexaméthylbenzène, soit à des cristaux où une fraction seulement se réoriente du point de vue statistique, chlorodurène.

Parallèlement, nous avons étudié les spectres Raman et Infra-Rouge lointain des monocristaux de durène, iododurène et chlorodurène, le calcul des fréquences de phonons de vecteur d'onde nul et le calcul des polarisations doivent permettre une interprétation des spectres observés.

Enfin, nous verrons que nos calculs des énergies potentielles moléculaires font apparaître les raisons de la mobilité de certaines molécules dans la maille cristalline ainsi qu'une très grande sensibilité de certaines fréquences aux modifications des paramètres cristallins.

1 METHODES UTILISEES_CALCUL DES FREQUENCES DES PHONONS DE VECTEURS D'ONDE NULS

Au début de l'étude de la propagation des phonons dans le réseau, il convient de placer l'étude de la symétrie cristalline. La symétrie du cristal entraine les différences profondes qui existent entre les spectres d'un cristal et le spectre d'un verre.

1.1 ——— MODELE DE CRISTAL MOLECULAIRE

1.1.1 —— Symétrie cristalline

La base de la symétrie du réseau cristallin est la périodicité spatiale, propriété de superposer sur lui-même lors des translations. On peut considérer des réseaux infinis, mais physiquement il suffit de considérer des cristaux de taille suffisamment grande pour éliminer les effets de surface.

Le réseau cristallin possède en général d'autres éléments de symétrie qui sont les centres d'inversion, les axes de rotation, les axes de glissement, les plans de réflexion et de glissement.

Pour un groupe spatial donné on peut étudier certains sous groupes qui intéressent plus particulièrement le spectroscopiste :

- le sous groupe des translations élémentaires, qui subdivise en trois sous groupes des translations suivant trois axes non coplanaires.
- le groupe de site est le groupe des opérations de symétrie qui laisse un point du cristal invariant, c'est le groupe de site qui impose en général la symétrie au motif.

Le groupe facteur qui s'écrit G/T est obtenu en considérant comme identiques les éléments de G qui ne diffèrent que par une translation de réseau.

Les éléments du groupe facteur sont les classes d'équivalence distinctes des opérations de G.

Le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel dont les éléments sont obtenus à partir de ceux du groupe G en ne considérant pas la partie translation.

Le groupe G total s'écrit :

$$G = F * T$$

produit direct du groupe facteur par le groupe des translations primitives.

Rappelons qu'une représentation d'un groupe est un groupe de matrices ayant la même table de caractères (isomorphisme). En général les représentations de dimensions n (formées de matrices de dimensions n) peuvent être réduites en représentations de dimensions plus faibles, dans le cas contraire elles sont irréductibles. Dans le cas des groupes finis on montre que le nombre de représentations irréductibles est fini et leur calcul est en général assez facile. (Les représentations irréductibles de tous les groupes ponctuels sont connues et tabulées dans de nombreux manuels).

Le groupe spatial n'est pas un groupe fini, cependant, en introduisant les conditions cycliques de Born - Von Karman on peut se ramener à un groupe fini. *Koster* |1957| donne les méthodes de calcul de représentations irréductibles des groupes spatiaux en un point quelconque de la zone de Brillouin. Nous n'aurons besoin que d'un théorème important.

Les vibrations fondamentales actives en spectroscopie Raman et Infra-Rouge sont décrites par des fonctions d'onde formant une base pour la représentation totalement symétrique du groupe des translations.

Ce théorème est particulièrement intéressant car on sait que les représentations irréductibles du groupe spatial appartenant à la re-

présentation totalement symétrique du groupe des translations sont en fait identiques aux représentations du groupe facteur.

Tableau 1.1 - TABLES DE CARACTERES DES GROUPES PONCTUELS UTILISES *(Wilson [1955])*

C_2v	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	α_{xx} α_{yy} α_{zz}
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y R_x	α_{yz}

C_2h	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	α_{xx} α_{yy} α_{zz} α_{xy}
B_g	1	-1	1	-1	R_x R_y	α_{zy} α_{zx}
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x T_y	

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		α_{xx} α_{yy} α_{zz}
B_1	1	1	-1	-1	T_z R_z	α_{xy}
B_2	1	-1	1	-1	T_y R_y	α_{zx}
B_3	1	-1	-1	1	T_x R_x	α_{yz}

D_2h	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		α_{xx} α_{yy} α_{zz}
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	α_{zx}
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	α_{yz}
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

Dans la suite de l'exposé nous ne considérons que le cas des phonons de vecteur d'onde nul quoique l'extension aux cas de phonons de vecteur d'onde non nul ne présente aucune difficulté de principe, même dans le cas où l'on n'utilise pas explicitement les représentations irréductibles associées.

1.1.2 ——— Modèle moléculaire - Molécule rigide

Les molécules sont assimilées à des corps solides et on les définit par six paramètres : x, y, z, θ, ϕ, Ψ, définissant les positions des molécules dans la maille. On doit prendre comme référence le centre de gravité de la molécule car c'est seulement dans un système d'axes liés au centre de gravité que l'énergie cinétique peut être mise sous forme quadratique. L'énergie cinétique d'un corps solide peut en effet s'écrire

V : vitesse du centre de gravité,

Ω : vecteur vitesse de rotation rapporté à un système lié à la molécule,

m_i : masse de l'atome i.

$$T = \sum_i \frac{m_i}{2} (V + \vec{r}_i \wedge \vec{\Omega})^2 = \sum_i \frac{m_i}{2} V^2 + \sum_i m_i V (\vec{r}_i \wedge \vec{\Omega}) + \sum_i \frac{m_i}{2} (\vec{r}_i \wedge \vec{\Omega})^2$$

m_i masse de l'atome de coordonnées $\vec{r}_i$.

Le second terme s'écrit :

$$\sum_i m_i V \cdot (\vec{r}_i \wedge \vec{\Omega}) = (\vec{V} \wedge \vec{\Omega}) \sum_i m_i \vec{r}_i$$

au centre de gravité $\sum_i m_i \vec{r}_i = 0$

si on pose $\mu = \Sigma m_i$ masse de la molécule

$$T = \frac{1}{2} \mu V^2 + \frac{1}{2} I_{ik} \Omega_i \Omega_k$$

I_{ik} est le tenseur d'inertie du solide, tenseur du second ordre qui peut être toujours rendu diagonal par un choix convenable de système d'axes ; dans ce système d'axes l'énergie cinétique s'écrit, si I_1, I_2, I_3 sont les moments d'inertie principaux de la molécule

$$T = \frac{1}{2} \mu V^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} I_{\alpha} (\Omega_{\alpha})^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{u}_{\alpha}^2$$

m_{α} "masse généralisée",
$\dot{u}_{\alpha}$ représentant les six degrés de liberté de la molécule, l'énergie cinétique est donc alors une somme purement quadratique des divers paramètres décrivant la vitesse de la molécule.

1.1.3 ——— La dynamique des réseaux moléculaires

Dans ce qui suit, nous supposerons le cristal défini par :

a) - les coordonnées du groupe d'atomes formant le motif soit, si le motif comporte N atomes, 3N données,

b) - le groupe spatial, qui reproduit le motif indéfiniment,

c) - les paramètres cristallins soit 6 données.

Chaque molécule du cristal est alors définie par une opération du groupe spatial (R,T) où T est une opération de translation, R une opération quelconque de symétrie. Le groupe spatial définit la position d'équilibre des molécules, la dynamique des vibrations cristallines étudie les petits écarts à partir de ces positions d'équilibre. Désignons par u ces écarts, on sait que les équations du mouvement sont obtenues à partir du Lagrangien L = T + V, T étant l'énergie cinétique, V l'énergie potentielle. On a :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\dot{u}_{\alpha})^2$$

où m_{α} désigne la masse généralisée de la molécule, la somme étant étendue à tous les degrés de liberté du cristal.

En général on suppose que l'énergie potentielle V s'exprime sous

forme quadratique des déplacements u_α des molécules soit :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} F_{\alpha\beta} \vec{u}_\alpha \vec{u}_\beta$$

$\vec{u}_\alpha$ et $\vec{u}_\beta$ étant deux coordonnées représentant deux degrés de liberté quelconques du cristal.

Le problème revient alors à chercher un système d'axes dans lequel la fonction potentielle et l'énergie cinétique s'écrivent sous forme d'une somme quadratique de variables indépendantes.

En effet, c'est seulement sous cette forme que l'on peut résoudre le problème, tant sous la forme classique que sous la forme quantique. L'expression utilisée pour résoudre les équations du mouvement est périodique par rapport au temps et à l'espace.

Le passage à la mécanique quantique se fait lorsque l'on a ramené le problème à une suite d'équations du type :

$$Q_i(\vec{q})\ Q_i(-\vec{q}) = \omega^2\ P_i(\vec{q})\ P_i(-\vec{q})$$

où Q_i est une coordonnée normale classique. (Le cristal est alors assimilé à un ensemble d'oscillateurs harmoniques non couplés).

Les équations du mouvement sont en termes classiques :

$$\vec{u}_\alpha = U_\alpha \exp\ (i\ \vec{q}\ .\ \vec{r}_\alpha - \omega t)$$

$\vec{q}$ vecteur d'onde de propagation du phonon,
r_α vecteur définissant la position de la molécule α,
ω la pulsation,
U_α amplitude pour la variable u_α.

Les fonctions de fréquences $\omega(\vec{q})$ ne peuvent être obtenues de façon analytique que dans les cas simples et d'intérêt limité des réseaux formés de chaines linéaires soit d'atomes, soit de molécules. Des courbes de dispersion n'ont été obtenues que récemment du point de vue théorique

dans les cristaux organiques réels complexes *(Pawley* |1967|).

L'intérêt porté aux courbes de dispersion dans les cristaux moléculaires complexes a été limité jusqu'à présent par le fait qu'il était très difficile expérimentalement d'obtenir des courbes complètes avec suffisamment de précision (neutrons) et même dans les cas les plus favorables, la mesure des fréquences est beaucoup moins précise que par les méthodes optiques.

Notons que la méthode conventionnelle de développement quadratique de la fonction potentielle est d'autant meilleure que le système est composé de particules de masses importantes, elle est totalement inapplicable en particulier aux systèmes légers tels ceux formés par des molécules H_2, (N_2 et CO_2 semblent les premiers composés où l'approximation soit applicable *(Walmsley et Donkersloot* |1971| - *Schnepp, Ron* |1969|).

Pour chaque valeur de $\vec{q}$ on est amené à un système de M équations, M étant le nombre de degrés de liberté par maille, on montre que chaque phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$ est associé à une représentation irréductible du groupe des translations. L'existence de phonons de vecteurs d'onde déterminé est donc liée à la symétrie de translation.

L'étude de l'application de la théorie des groupes à la dynamique des cristaux moléculaires est importante surtout du fait de la simplification apportée aux calculs dans le cas des cristaux comprenant une symétrie suffisamment élevée : un cristal à 4 molécules par maille (soit 24 degrés de liberté par maille) exigerait le calcul de 576 éléments de matrices dont 300 indépendants à cause de la symétrie par échange :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \, \partial Q_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_j \, \partial Q_i}$$

Cependant, on sait que les phonons appartenant à des représentations irréductibles différentes ne sont pas couplés entre eux, le problème pourra donc être réduit au calcul d'éléments de matrices de dimensions maximales 6 (cas général non centrosymétrique), si le nombre de molécules dans la maille ne dépasse pas le nombre d'opérations du groupe facteur. L'emploi des représentations irréductibles permet donc de ramener le calcul des fréquences de phonons à des dimensions compatibles avec les possibilités de calcul.

Notre méthode consistera donc à chercher des combinaisons linéaires des coordonnées de déplacement de toutes les molécules du cristal, ces combinaisons linéaires doivent former une base pour les représentations irréductibles du groupe spatial, les diverses dérivées nécessaires seront alors obtenues en étudiant la variation des potentiels pour de petites variations des coordonnées de symétrie.

Dans certains cas, translations du type B_u dans les groupes $P\ 2_1/a$ à deux molécules par maille, la théorie des groupes suffit seule à déterminer la forme du mouvement, la fréquence est alors obtenue par le calcul d'une seule dérivée.

1.1.4 ——— Coordonnées de déplacement

Comme chaque molécule du cristal est définie par les opérations de symétrie, il suffit de définir les déplacements pour la molécule origine, les déplacements des autres molécules étant alors définis par des considérations de symétrie. Cependant, il convient de définir les systèmes d'axes relatifs à chaque molécule par les mêmes opérations de symétrie qui définissent la molécule, à cette condition chaque molécule "voit" le réseau de manière strictement analogue et le déplacement n'introduit aucune différence dans le mouvement des molécules si ce n'est une différence de phase.

1.1.4.1 —— Translations

On définit les translations d'une molécule donnée par les variations Δx, Δy, Δz, des coordonnées de chaque atome, qui sont aussi les variations des coordonnées du centre de gravité. Notons que si la molécule possède un centre d'inversion qui soit aussi un centre d'inversion du réseau (symétrie du site) l'inversion change le signe de Δx, Δy, Δz, on dit alors que le mouvement est de type u.

1.1.4.2 —— Pivotement

Le pivotement est défini par la donnée d'un angle θ, déplacement autour de l'un des axes principaux d'inertie de la molécule. On symbolise

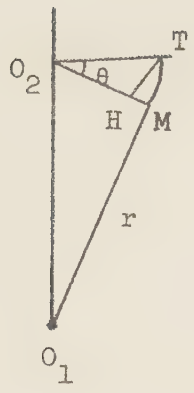


Figure 1.1

en général le déplacement de l'atome (défini par $\vec{r}$) par $\theta \wedge \vec{r}$, cette expression n'est valable que pour θ infiniment petit. Nous donnerons une expression plus exacte du déplacement soit $\vec{MT}$ le déplacement. O_1 centre de rotation et du système d'axes, O_2 projection de M sur l'axe de rotation. On écrit :

$$\vec{MT} = \vec{MH} + \vec{HT}$$

H projection de T sur $O_2\vec{M}$
M point initial, T point final.

$$|O_2T| = |O_2M|$$

$$M\vec{O}_2 = M\vec{O}_1 + O_1\vec{O}_2 = ((\vec{u} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{u} - \vec{r})$$

$$M\vec{O}_2 = \vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \vec{r})$$

$$\vec{MH} = M\vec{O}_2 (1 - \cos\theta) = \vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \vec{r})(1 - \cos\theta)$$

$$\vec{HT} = \frac{(\vec{u} \wedge O_2\vec{M}) \cdot |HT|}{|O_2M|}$$

$$\vec{HT} = \vec{u} \wedge O_2\vec{M} \cdot \sin\theta$$

$$\vec{HT} = -\vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \vec{r})) \cdot \sin\theta = (\vec{u} \wedge \vec{r}) \sin\theta$$

$$\vec{MT} = \vec{u} \wedge |\vec{r} \cdot \sin\theta + \vec{u} \wedge \vec{r} (1 - \cos\theta)|$$

ou $$\vec{MT} = ((\vec{u} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{u} - \vec{r})(1 - \cos\theta) + (\vec{u} \wedge \vec{r}) \sin\theta$$

C'est cette dernière expression qui a été effectivement employée.

Si le groupe de symétrie de site contient l'inversion, l'inversion change le signe de Δx, Δy, Δz, mais aussi le sens de l'axe de rotation, le mouvement est dit de type g.

1.1.4.3 — Construction des coordonnées de symétrie appartenant à une représentation donnée

Un procédé très simple de construction des coordonnées symétriques est donné par *Wilson* [1955] - dans le cas des groupes ponctuels. Le procédé consiste à considérer les coordonnées qui se déduisent de la première coordonnée, soit S_1. Les coordonnées déduites s'écrivent RS_1, où R est une opération de symétrie. En appliquant toutes les opérations de symétrie du groupe on obtient un ensemble symétriquement complet. La coordonnée de symétrie correspondant à la représentation irréductible ν s'écrit alors :

$$S^{(\nu)} = N \sum_R \chi_\nu(R)\ RS_1$$

$\chi_\nu(R)$ caractère associé à l'opération R,
N est simplement un facteur de normalisation.

C'est une opération de projection des coordonnées d'une molécule sur l'ensemble des coordonnées du cristal.

Cette formule, valable pour les représentations non dégénérées se généralise facilement au cas de dégénérescence et aussi à notre problème spécifique : l'étude des coordonnées de symétrie dans les groupes spatiaux.

En effet, pour $\vec{q} = 0$, les représentations irréductibles du groupe spatial sont bien connues, les caractères $\chi_\nu(R)$ sont obtenus à partir des tables des groupes facteurs (ou groupes ponctuels isomorphes). L'application ne soulève aucune des difficultés liées aux "redondances" car les coordonnées définissant les molécules sont indépendantes les unes des autres.

Dans un cas particulier, naphtalène par exemple P $2_1/a$, un ensemble complet de symétrie est formé par la rotation de toutes les molécules

autour de l'un de leurs axes d'inertie. La coordonnée de symétrie correspondant à l'une des représentations est formée par combinaison linéaire de ces coordonnées.

Etant données les applications expérimentales en vue, nous n'envisagerons pas le cas de cristaux présentant une symétrie plus élevée que le système orthorhombique et nous nous limiterons au cas simple où les représentations irréductibles du groupe facteur sont de dimension unité.

1.1.5 ——— Méthode de calcul des dérivées du potentiel

Le problème de la dynamique des cristaux moléculaires est essentiellement le problème du calcul des dérivées secondes du potentiel par rapport aux déplacements angulaires et de translation des molécules. *Pawley* |1967||1972| donne une expression des forces entre atomes (dérivées du potentiel interatomique). *Oliver et Walmsley* |1969| opèrent de façon identique. *Parlinski* |1968| donne une expression analytique des forces et des couples s'exerçant entre molécules. *Luty* |1971| a appliqué ses expressions au cas des potentiels fonctions exponentielles de la distance. Nous avons préféré une méthode purement numérique de calcul des dérivées, pour plusieurs raisons :

a) - on n'introduit aucune différence entre les deux types possibles de mouvements, pivotement et translation. La programmation du calcul est donc particulièrement brève et efficace.

b) - le même procédé qui permet de calculer les dérivées premières et secondes s'appliquera sans aucune modification au calcul des dérivées troisième ou quatrième (anharmonicité).

c) - il n'est point nécessaire que la molécule soit au minimum de potentiel (pour le potentiel considéré), en effet, seules interviennent les dérivées secondes. Les dérivées premières sont éliminées par la différentiation.

d) - la méthode peut s'appliquer à n'importe quel type de potentiel à interaction atome-atome.

Le principal inconvénient est peut-être une précision moindre du fait que l'amplitude donnée au mouvement doit être assez grande, par exemple 1° sur les angles - au lieu de 10^{-1} dans la méthode de *Pawley* |1967|. Les termes anharmoniques peuvent alors entrer en ligne de compte.

Le calcul de la dérivée seconde $\partial^2 P/\partial^2 R$ nécessite le calcul de trois valeurs du potentiel (en fait deux valeurs puisque le potentiel pour les déplacements nuls est calculé une fois pour toutes). Une dérivée du type $\partial^2 P/\partial R_1 \partial R_2$ nécessite le calcul de quatre valeurs du potentiel.

Le procédé lui-même est très simple : on forme le tableau des différences du potentiel en un certain nombre de points régulièrement espacés :

u	P_o	P_1	P_2
-2	$P_o(-2)$		
		$P_o(-2) - P_o(-1)$	
-1	$P_o(-1)$		$P_1(-1/2) - P_1(-1/0)$
		$P_o(-1) - P_o(0)$	
0	$P_o(0)$		$P_1(-1/0) - P_1(0/1)$
		$P_o(0) - P_o(1)$	
+1	$P_o(1)$		$P_1(0/1) - P_1(1/2)$
		$P_o(1) - P_o(2)$	
+2	$P_o(2)$		

Appelons P_o, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6 les valeurs des colonnes du tableau. *Durand* |1960| *tome 1, page 83*, donne l'expression des dérivées de la fonction P_o pour la dérivée seconde :

$$u^2 P_o^{(2)} = P_2 - \frac{1}{12} P_4 + \frac{1}{90} P_6$$

Les calculs nous ont montré qu'il suffisant de prendre simplement le premier terme, les suivants étant toujours très inférieurs au 1/100 du premier, tout au moins pour les amplitudes choisies (1° et 0,1 Å), u étant l'écart entre les points choisis pour le calcul on a donc simplement :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial^2 R} = \frac{P_2}{u^2}$$

une dérivée de type :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial R_1 \partial R_2}$$

est calculée par variation de la dérivée :

$$\frac{\partial P}{\partial R_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial P}{\partial R_2}$$

1.1.6 —— Choix des potentiels

On sait que la position des atomes, et par conséquent des molécules, est déterminée par leur dimension. C'est la théorie des empilements de *Kitaïgorodski* |1958|. Cependant, ce n'est que récemment que les idées ont été exprimées de façon plus quantitative, en précisant les formes analytiques prises par le potentiel. *Poltiev* |1968| a calculé les potentiels moléculaires associés à diverses formes analytiques. Potentiels de répulsion, de Van der Waals, d'interaction électrostatique, il a montré notamment que la contribution la plus importante au potentiel total est la contribution du type Van der Waals ou de dispersion. Cependant *Brot* |1970| a montré que dans certains cas les potentiels d'origine électrostatique pouvaient avoir une influence structurale. Nous avons donc jugé utile de pouvoir estimer la contribution des forces électrostatiques.

1.1.6.1 —— Potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique a été évalué en plaçant sur chaque atome de la molécule une charge élémentaire μ/ℓ égale au dipôle de la liaison dans lequel est inclus l'atome divisé par la longueur de cette liaison. Nous voulons avoir une limite supérieure du potentiel électrostatique, nous avons donc choisi un modèle donnant le maximum de l'effet électrostatique. Il se trouve que dans les cristaux que nous avons étudiés, cette contribution est faible. Elle peut être importante dans le cas où le moment dipolaire de la molécule est important. Par ailleurs,

les variations de ce potentiel avec de petites variations des positions des molécules ne rendent pas du tout compte de l'ordre de grandeur des fréquences observées. Ceci est d'ailleurs en concordance avec les résultats de *Kitaïgorodski et Mirskaya* |1965| qui ont montré que dans un cristal organique les forces d'origine dipolaire sont incapables de fixer la position des molécules du cristal, et de *Walmsley* |1964| qui a montré que les forces d'origine électrostatique ne peuvent rendre compte des fréquences dans le cristal de CO_2.

1.1.6.2 —— Potentiels de Van der Waals - Coefficients empiriques

Récemment, un certain nombre d'auteurs, entre autres : *Kitaïgorodski* |1966|, *P. de Santis* |1963|, *Williams* |1967| ont montré que les potentiels entre atomes dans les cristaux organiques pouvaient se mettre sous la forme :

$$V(R) = - A R^{-6} + B \exp(-CR) R^{D}$$

R étant la distance entre les deux atomes considérés,
A, B, C, D étant des paramètres empiriques ajustés de telle sorte que les calculs reproduisent certaines constantes physiques du cristal,
dans le cas où D = 0 on a un potentiel entre atomes non liés de la forme

$$B \exp(-CR) - A R^{-6}$$

qui est un potentiel de type Buckingham, si C=0 et D=12 on a un potentiel de type $- A R^{-6} + B R^{-12}$, ou potentiel de Lennard-Jones.

Le terme en $A R^{-6}$ est un terme de dispersion toujours attractif. Un potentiel de Buckingham a un terme de répulsion exponentiel qui correspond bien à une répulsion de type quantique (impossibilité d'interpénétration des orbitales.

Il y a donc pour chaque couple d'atomes à déterminer trois ou deux coefficients empiriques. En fait, chaque atome par lui-même représente un cas particulier. Pour l'atome de carbone, par exemple, on a pu déterminer des coefficients à partir de données théoriques et de calculs quan-

tiques. Pour l'hydrogène également, on a pu proposer des paramètres définis à partir de données calculées. En général, cependant, les calculs sont extrêmement délicats car les forces intermoléculaires dépendent essentiellement des valeurs prises par les fonctions d'onde électroniques très loin des protons et précisément, ces fonctions d'onde sont très mal connues dans ces régions.

On a proposé, *P. de Santis et Alt.* |1963| *d'après Hill* |1948|, une méthode pour déterminer empiriquement les forces entre halogènes dans les cristaux organiques en supposant que le terme de répulsion est le même que pour l'atome de gaz rare qui le suit immédiatement dans la classification périodique. Le terme de répulsion dans le fluor, le chlore, le brome, l'iode est pris égal au terme de répulsion dans les atomes de Néon, Argon, Krypton, Xénon.

Cette méthode est justifiée par le fait que l'atome d'halogène a le même nombre d'électrons externes que l'atome de gaz rare correspondant. Il y a une compensation entre deux phénomènes, l'atome d'halogène ayant une charge nucléaire plus faible, la force de répulsion est augmentée, une portion de la charge électronique étant ramenée dans la molécule la force de répulsion est diminuée d'autant, *Mason et Kreevoy* |1957|.

Il existe dans la littérature des potentiels atome-atome pour les gaz rares. Ces valeurs sont déterminées par les propriétés cinétiques des gaz, une méthode analogue est disponible également pour les groupements CH_3 (paramètre global) le terme de répulsion étant alors celui du méthane.

Une fois le potentiel de répulsion déterminé, le terme d'attraction est obtenu en supposant que le potentiel interatomique a un minimum aux distances de Van der Waals, ces distances étant une moyenne des distances minimales observées entre paires. Ce qui évidemment est assez imprécis, le rayon de Van der Waals de l'hydrogène, par exemple, est choisi suivant les auteurs entre 1,20 et 1,48 Å. Dans le cas des potentiels de Buckingham A est défini en fonction de R_o, distance de Van der Waals, et B, C termes de répulsion par :

$$A = + \frac{CR_o^7}{6} B \exp(-CR_o)$$

Pour les paires d'atomes non identiques, on prend un terme de répulsion égal à la somme géométrique des termes de répulsion associés à chaque atome. Soient B_1, B_2, C_1, C_2 les coefficients associés aux atomes 1 et 2, le potentiel de répulsion entre 1 et 2 sera défini par B et C tel que :

$$B = \sqrt{B_1 B_2} \qquad \text{et} \qquad C = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

(Potentiel de Buckingham)

Le terme d'attraction est alors déterminé par la condition de minimisation aux distances de Van der Waals, somme des rayons de Van der Waals des atomes de la paire.

Le schéma décrit ici est un schéma de moyenne géométrique. Cependant, des modèles avec utilisation des moyennes arithmétiques ont également été décrits dans la littérature.

1.1.7 ——— Convergence des calculs

Le potentiel est défini comme l'énergie potentielle d'une molécule dans le champ du cristal, la question se pose immédiatement de savoir dans quelle mesure on peut négliger les interactions entre molécules suffisamment éloignées. Il existe de nombreuses études sur ce sujet, une première étude nous avait conduit à estimer à 20 Å le rayon de la sphère d'influence d'une molécule dans le cas du durène, la valeur du potentiel est alors connue avec une précision de 1 %. Cependant, les études suivantes ont montré qu'en général il suffit de tenir compte des molécules placées à 10 Å de la molécule d'origine. Dans le cas du benzène l'erreur sur le calcul du potentiel est de l'ordre de 5 %, mais l'erreur sur les fréquences est inférieure à 1 %. Ceci montre que dans le calcul des fréquences le potentiel à partir d'une certaine distance peut être remplacé par un continuum qui n'intervient pas dans les calculs. *Williams* |1972| a proposé de remplacer les sommes d'interactions atome-atome par des intégrales. Cependant, les formules proposées concernent seulement le potentiel en $\frac{1}{r^6}$, nous n'avons donc pas programmé ces expressions.

Dans les calculs effectués, les molécules sont définies par leur centre de volume, défini comme moyenne arithmétique des coordonnées des atomes, elles sont prises en compte seulement si la distance entre ce centre de volume et le centre de volume de la molécule origine est inférieure à une valeur fixée. Notons que les interactions sont toujours prises molécule à molécule et non atome par atome.

1.1.8 —— Tests de vérification des paramètres proposés

Etant donné un jeu de paramètres empiriques, il existe un certain nombre de propriétés physiques qui permettent facilement de vérifier la validité de ce potentiel dans un composé donné.

Pour détecter des erreurs éventuelles dans la programmation, on vérifie que :

- les translations de toutes les molécules ne modifient pas le potentiel (invariance par translation),
- que les termes d'interaction faisant intervenir des coordonnées de symétrie appartenant à des représentations irréductibles de types différents sont bien nuls.

1.1.8.1 —— Etude de la structure cristalline

On admet que la structure effective doit correspondre à un minimum d'énergie potentielle, c'est-à-dire que $\frac{\partial V}{\partial a} = 0$, a étant un paramètre quelconque de position ou de dimension ; c'est-à-dire soit l'un des six paramètres définissant la maille, soit l'un des six paramètres définissant la position de la molécule dans la maille. Cependant ceci ne tient pas compte de l'énergie cinétique associée aux mouvements des molécules, l'effet de la température notamment est négligé ; en fait c'est l'énergie libre qu'il faudrait minimiser, donc il faudrait chercher la condition pour que $\frac{\partial F}{\partial a} = 0$. Conclusion : on doit trouver toujours un minimum pour des valeurs des paramètres cristallins plus faibles que ceux effectivement observés à la température ambiante, mais on s'astreint à choisir un potentiel qui reproduit le plus exactement possible la position de la molécule observée dans la maille.

Il faut noter que la position des molécules n'est pas un critère très précis pour la détermination des potentiels, en effet, tous les paramètres empiriques répondant à la condition de minimisation aux distances de Van der Waals prévoient les positions des molécules dans la maille avec une bonne précision, ceci se comprend d'ailleurs aisément car la position des atomes, donc des molécules, ne dépend, en fait, que de leurs "volumes" respectifs.

1.1.8.2 —— Chaleur de sublimation

La chaleur du sublimation quand elle est connue est un bon test de détermination pour la valeur du potentiel, la chaleur de sublimation en question est une valeur limite (au zéro absolu) et doit être comparée à la valeur obtenue en minimisant par rapport à tous les paramètres définissant le cristal. Une difficulté est liée essentiellement à la précision avec laquelle est connue la chaleur de sublimation d'un composé donné, cependant on peut considérer le calcul de cette valeur comme un test assez précis de validité du potentiel utilisé. Ainsi les paramètres proposés par *Hirsfelder et Linnett* |[1960]| donnent une valeur exacte à 4° près pour les positions de la molécule dans la maille (benzène) mais une chaleur de sublimation double de celle observée expérimentalement.

1.1.8.3 —— Barrière de potentiel

Dans la mesure où le mouvement de réorientation est imposé par la symétrie du cristal et de la molécule, nous proposons comme test de la valeur d'un potentiel, de calculer la hauteur de la barrière de potentiel empêchant les réorientations des molécules dans les cristaux organiques. Bien que ce test soit limité par les difficultés expérimentales d'obtenir de bonnes valeurs pour les barrières de réorientation, il se révèle extrêmement sensible à la valeur exacte prise par les paramètres empiriques, ceci se comprend assez facilement car les hauteurs de barrières de potentiel dépendent des valeurs prises par le potentiel à une distance très éloignée d'une position d'équilibre, et des valeurs précises prises par chacun des coefficients empiriques proposés.

Tableau 1.2 - COEFFICIENTS D'INTERACTION ATOME-ATOME CARBONE ET HYDROGENE (kcal/mole et Å)

	H-H				C-H				C-C			
Réf	A	$B\times10^{-3}$	C	D	A	$B\times10^{-3}$	C	D	A	$B\times10^{-3}$	C	D
I	51,50	13,50	0	12	133,0	58,90	0	12	373,0	408,0	0	12
II	49,23	6,60	4,08	0	121,1	31,39	4,20	0	297,8	237,0	4,32	0
III	49,23	6,60	4,08	0	124,9	44,71	2,04	6	327,0	301,0	0	12
IV	27,30	2,65	3,74	0	125,0	8,77	3,67	0	568,0	83,63	3,60	0
V	36,00	4,00	3,74	0	139,0	9,41	3,67	0	535,0	74,46	3,60	0
VI	32,30	2,63	3,74	0	128,0	11,00	3,67	0	505,0	61,9	3,60	0
VII	24,39	2,171	3,74	0	111,82	8,503	3,67	0	512,69	71,782	3,60	0
VIII	57,00	42	4,86	0	154,00	42	4,12	0	358	42	3,60	0

I - N.G. PARSONAGE, R.C. PEMBERTON, *Trans. Farad. Soc.*, 1967, 63, 311.
II - A.M. LIQUORI, E. GIGLIO, L. MAZZARELLA, *Nuovo Cim.*, 1968, B55,476.
III - L. BARTELL, *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 827.
IV - D.E. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 4680.
V - D.E. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 1967, 45, 3770.
VI - D.E. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 4680.
VII - D.E. WILLIAMS, *Acta Cryst.*, 1972, A28, 84.
VIII - A.I. KITAIGORODSKI, *J. Chim. Phys.*, 1966, 63, 9.

1.1.8.4 —— Calcul des fréquences de phonons

Les calculs de fréquences de phonons notamment ceux de vecteur d'onde zéro font aussi un bon test pour la valeur des paramètres. On ne doit pas oublier en effet que le but de l'étude de la dynamique des phonons est double :

- proposer des attributions de fréquences,
- mais aussi vérifier qu'un type de potentiel donne des résultats cohérents et ainsi éclairer nos connaissances sur les forces entre atomes à l'intérieur du cristal.

Tableau 1.3 - COEFFICIENTS D'INTERACTION ATOME-ATOME
d'après *P. de Santis et Alt.* [1963]
(kcal et Å)

	A	$B \times 10^{-3}$	C	D
H-H	89,52	3,7164	3,0708	0
C-C	327,2	301,2	0	12
CH_3-CH_3	2942	273,9	3,329	0
Cl-Cl	1430	220,8	3,621	0
I-I	5661	174,2	2,999	0
H-C	589	33,47	1,5354	6
H-CH_3	2089	31,905	3,1999	0
H-Cl	1702	28,64	3,3459	0
H-I	527,8	43,40	3,540	0
C-CH_3	1235	287,9	1,6645	6
C-Cl	1111,2	257,98	1,8105	6
C-I	1361	246	1,50	6
CH_3-Cl	2911	245,90	3,470	0
CH_3-I	4081	219,9	3,164	0

Tableau 1.4 - RAYONS DE Van Der WAALS (Å)

H	C	CH_3	F	Cl	Br	I
1,20	1,70	2,00	1,35	1,78	1,95	2,10

1.2 ——— INTENSITES - REGLES DE SELECTION

1.2.1 ——— Intensité en Infra-Rouge

On sait que l'intensité d'une bande infra-rouge est prévue par la mécanique quantique dans le cadre des perturbations dépendant du temps par une intégrale de la forme :

$$< \psi_D \, |\mu| \, \psi_F >$$

μ étant l'opérateur moment dipolaire,
ψ étant des fonctions d'onde décrivant l'état du cristal (phonons),
ψ_D : état de départ,
ψ_F : état final.

Dans l'état actuel des techniques en infra-rouge lointain, on manque de données précises sur l'intensité des bandes I.R.L. *Schnepp* |1967| a présenté cependant une théorie des intensités I.R.L. où il a montré que le moment dipolaire permanent est de peu d'influence sur l'intensité le terme le plus important étant un terme d'interaction dipôle-quadrupôle.

Certains auteurs, *Weulersse* |1970|, ont invoqué la présence de bandes I.R.L. comme une preuve formelle de la déformation des molécules lors des vibrations de réseau, cependant, on a montré, *Hadni* |1969|, que la polarisabilité des molécules suffit à expliquer l'existence d'une absorption I.R. sans invoquer de déformation mécanique. Dans un mouvement de pivotement, les distances entre centre de gravité des molécules restent fixes, l'interaction dipôle-dipôle ou quadrupôle-dipôle est une constante du mouvement, seuls les mouvements où les centres de gravité des molécules se déplacent les uns par rapport aux autres donneront lieu à une absorption, dans le cas de mouvements complexes, où il y a à la fois translation et pivotement, seules les composantes de translations donneront lieu à une absorption.

1.2.2 ——— Intensités et règles de sélection en Effet Raman

Placzek |1931| a montré que l'intensité émise en effet Raman peut se calculer par l'introduction d'une polarisabilité et l'intensité

émise est proportionnelle ici à :

$$< \psi_D \, |\alpha| \, \psi_F >$$

α est ici l'opérateur polarisabilité.

Certains auteurs, *Tang et Albrecht* |1968|, ont essayé d'utiliser la formule complète de Placzek pour obtenir une expression rigoureuse de l'intensité Raman. Cependant, certaines conclusions sont manifestement contredites par l'expérience (seules les vibrations totalement symétriques devraient avoir une intensité notable).

En fait, l'utilisation des formules de Placzek est liée à une difficulté fondamentale de la mécanique quantique : la théorie des perturbations du second ordre introduit une suite infinie de termes dont il est difficile d'obtenir une estimation correcte.

Nous utiliserons donc la méthode classique consistant à développer la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale Q associée au phonon : on peut écrire :

$$\alpha = \alpha_o + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q$$

Une justification de cette approximation est que l'intensité en fonction de la température des raies Stokes et antiStokes de l'effet Raman est prévue de façon correcte.

En effet, dans la mesure où il n'y a pas d'anharmonicité électrique les sauts quantiques seuls actifs sont les sauts où le quantum associé au phonon ne varie que d'une seule unité par création ou annihilation de phonons.

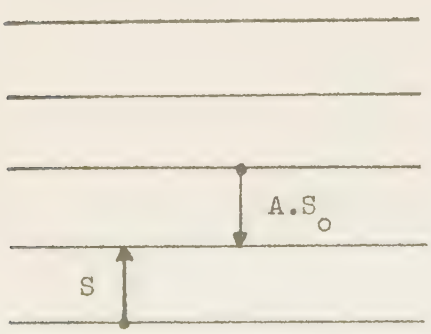


Figure 1.2

L'intensité Stokes et antiStokes s'explique alors aisément par un schéma énergétique. Les populations des différents niveaux étant proportionnelles à $e^{-\frac{h\omega j}{kT}}$, il y a notamment au zéro absolu une intensité nulle pour l'effet antiStokes (impossibilité d'annihilation de phonon).

L'expression des intensités en fonction de la température sera :

$$I_S = A \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\omega j}{kT}}} \qquad I_A = A \frac{e^{\frac{-h\omega j}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\omega j}{kT}}}$$

ω_j : fréquence phonon,
T : température absolue,
h, k : constantes de Planck et Boltzmann.

L'expression représente simplement $< \overline{Q} >$ pour les sauts v + v + 1 et v - 1 → v respectivement les formules ont été vérifiées expérimentalement.

Nous décrirons ici la méthode classique utilisée par Kastler et Rousset pour le calcul des tenseurs de polarisabilité Raman. Nous emploierons une présentation inspirée de celle proposée par *Suzuki* [1968] méthode qui offre peut-être l'avantage de mettre mieux en évidence les principes physiques et les approximations introduites.

Supposons que la molécule soit animée d'un mouvement de pivotement autour de l'axe L.

Le tenseur statique de polarisabilité s'écrira sous forme matricielle dans le système d'axes liés à la molécule L M N (M, N axes quelconques formant avec L un repère orthonormé).

α_{LM} étant la polarisabilité définie par :

$$\mu_L = \alpha_{LM} E_M$$

μ : moment induit,
E : champ extérieur.

$$\begin{vmatrix} \alpha_{LL} & \alpha_{LM} & \alpha_{LN} \\ \alpha_{ML} & \alpha_{MM} & \alpha_{MN} \\ \alpha_{NL} & \alpha_{NM} & \alpha_{NN} \end{vmatrix}$$

et par conséquent ce tenseur se transformera lors d'un déplacement de la molécule suivant l'expression :

$$||D^*|| \quad ||\alpha|| \quad ||D||$$

D matrice de rotation infinitésimale θ $\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\theta \\ 0 & \theta & 1 \end{vmatrix}$

Le tenseur Raman sera proportionnel à $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ lorsque $\theta \to 0$, soit :

$$\begin{vmatrix} 0 & -\alpha_{LN} & \alpha_{LM} \\ -\alpha_{LN} & -2\alpha_{MN} & \alpha_{MM} - \alpha_{NN} \\ \alpha_{LM} & \alpha_{MM} - \alpha_{NN} & 2\alpha_{MN} \end{vmatrix}$$

Ce tenseur doit être ensuite ramené aux axes d'observations par l'expression de changement d'axes pour un tenseur, nous avons changé les notations pour bien différencier le tenseur statique du tenseur Raman.

$$\alpha_{12}^{(u)} = \sum_{u,v} b_1^u \, b_2^v \, \alpha'_{u,v}$$

$$u,v = L,M,N$$

Nous n'avons pas programmé ces formules pour des raisons d'ordre expérimental (difficulté des mesures précises d'intensité). Nous avons simplement calculé les tenseurs de Kastler-Rousset simplifiés, qui correspondent à des pivotements supposés autour des axes principaux de la molécule, le tenseur Raman se réduit alors à deux termes et l'expression de ce tenseur par rapport aux axes liés au cristal est :

$$\alpha_{12}^{(L)} = \sum_{\substack{M,N \\ \neq L \quad M \neq N}} b_1^M \, b_2^N \, (\alpha_{MM} - \alpha_{NN})$$

Le tenseur est facilement calculable lorsque l'on connaît les axes principaux de polarisabilité de la molécule et les polarisabilités principales.

Nous proposerons pour le calcul des différences de polarisabilités principales ($\alpha_{MM} - \alpha_{NN}$) d'employer une méthode d'additivité couramment employée dans d'autres domaines que la spectroscopie Raman, cette méthode a l'avantage de donner les polarisabilités de toute molécule organique dont la formule chimique est connue sans qu'il soit nécessaire de connaître les indices de la substance étudiée, *Le Fèvre* |1965|

Tableau 1.5 - POLARISABILITE DES LIAISONS *Le Fèvre* |1965| (en 10^{-23} cm^3)

Liaison	B_L^{XY}	B_T^{XY}	B_V^{XY}	Environnement de la liaison
C-H	0,064	0,064	0,064	Hydrocarbures paraffiriques
C-C	0,099	0,027	0,027	Cyclohexane
C-Cl	0,42	0,19	0,15	C_6H_5Cl
C-Br	0,62	0,24	0,22	C_6H_5Br
C-I	0,91	0,53	0,33	C_6H_5I
C_{ar}-C_{ar}	0,224	0,021	0,059	C_6H_6

Tableau 1.6 - INCREMENT CARACTERISTIQUE *Le Fèvre*

X	ΔB_L	ΔB_T	ΔB_V
Cl	0,11	-0,01	-0,07
Br	0,16	-0,06	-0,09
I	0,24	0,07	-0,14
CH_3	-0,07	0,13	-0,01

Dans une première approximation, on peut attribuer à chaque liaison dans la molécule un ellipsoïde de polarisabilité, la position et la longueur des axes principaux de l'ellipsoïde des polarisabilités pour la molécule se déduisent alors de manière simple des axes principaux de ces ellipsoïdes : soit une molécule XY_2 et B_L^{XY}, B_T^{XY} B_V^{XY} les trois composantes principales du tenseur de polarisabilité pour la liaison XY, alors les longueurs des axes de l'ellipsoïde de polarisabilité pour la molécule seront :

$$B_1XY_2 = 2\ (B_LXY \cos^2 \theta + B_TXY \sin^2 \theta)$$

$$B_2XY_2 = 2\ (B_LXY \sin^2 \theta + B_TXY \cos^2 \theta)$$

$$B_3XY_2 = 2\ B_VXY$$

Le Fèvre a établi une table pour les différentes liaisons des molécules organiques (reproduite en partie page 27), les valeurs sont calculées à partir de l'indice des substances, le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par la substance (effet Rayleigh), la constante de Kerr obtenue par la mesure de la biréfringence optique d'une substance isotrope soumise à un champ électrique.

Il est bien évident que les valeurs trouvées pour les polarisabilités dépendent fortement de l'état de la liaison (l'additivité n'est qu'approchée).

Il est donc nécessaire d'ajouter un incrément caractéristique du type de molécule et de l'atome, nous reproduisons les incréments proposés par Le Fèvre dans le cas des dérivés du benzène.

Cependant, comme toute méthode basée sur l'additivité et l'addition d'incréments suivant la structure, la méthode n'est pas exempte de contradictions. Les différents coefficients caractéristiques et les divers incréments varient de façon notable d'un auteur à l'autre, *Stuart* |1955|. Cependant, en spectroscopie Raman, il est surtout utile de connaître l'ordre de grandeur des différences de polarisabilités principales, ces schémas additifs s'avèrent donc de la plus grande utilité.

1.3 ——— ETUDE DES FORMES DE RAIES

Le problème de l'étude des formes de raies est le problème de l'interaction des systèmes étudiés avec le milieu extérieur. Il existe de nombreuses théories pour expliquer la forme des raies dans les spectres des gaz, les formes de raies sont représentées essentiellement par deux types de fonctions analytiques : courbes gaussiennes et Lorentziennes.

1.3.1 ——— Modèles classiques

Le modèle classique pour expliquer l'élargissement des bandes est le modèle de l'oscillateur harmonique amorti ou freiné, obtenu en ajoutant dans l'équation les forces, une force de freinage proportionnelle à la vitesse de la particule, la forme de bande observée est alors une lorentzienne symétrique.

Un autre modèle classique est celui de l'oscillateur interrompu par choc, ce modèle peut servir à interpréter des formes de raies non symétriques, *Brot* |1967|.

1.3.2 ——— Modèles quantiques

Un modèle quantique a été donné par *Sobel'man* |1953| dans le cas des bandes des molécules diatomiques, l'élargissement étant dû aux niveaux rotationnels de la molécule. En supposant une population de Boltzman dans les niveaux des rotations, on obtient une variation de la largeur à mi-hauteur proportionnelle à la température.

Cependant, le modèle quantique le plus couramment utilisé fait intervenir la notion de temps de vie du niveau excité si on utilise les méthodes des perturbations dépendant du temps. On obtient, dans le cas général, une courbe qui est une lorentzienne symétrique.

1.3.3 ——— Modèle proposé

Nous proposons un modèle qualitatif, purement quantique, basé sur la notion de temps de vie du niveau excité.

Nous pensons que l'anharmonicité du cristal est à la base de l'étude des formes de raies - l'anharmonicité des cristaux organiques est en effet très importante. Cependant le calcul montre que le potentiel dans lequel est placé la molécule est en fait un potentiel harmonique au voisinage de l'équilibre (voir cas du durène), un modèle faisant intervenir seulement les termes en Q_i^3 ne serait donc pas satisfaisant car ces termes sont très faibles. Ceci expliquerait que dans les cristaux organiques on n'est jamais signalé d'harmoniques (pourtant toujours actifs en spectroscopie Raman).

On sait que le temps de vie d'un niveau excité est d'une façon générale proportionnel à :

$$\Gamma\nu \sum_{n \neq m} |< n \,|\omega|\, m >|^2$$

ω étant l'opérateur de couplage entre les niveaux n et m,
n, le niveau dont on calcule le temps de vie,
m, tous les autres niveaux pouvant donner lieu à transition.

Examinons les conséquences pour un cristal où il existe des phonons qui sont caractérisés par la coordonnée normale Q_{kj}, les premiers termes de couplage sont les termes $\gamma\, Q_{kj}\, Q_{k'j'}\, Q_{k''j''}$ puisque les Q_{kj} sont des coordonnées normales, les termes rectangles sont nuls.

Lors d'une transition spontanée les conditions suivantes doivent être remplies :

$$k = k' + k'' \qquad (1)$$

$$\omega_j = \omega_{j'} + \omega_{j''} \qquad (2)$$

k désignant le vecteur d'onde des phonons,
ω_j leur fréquence.

La première condition est une condition de conservation des impulsions, la seconde une condition de conservation des énergies.

Dans le cas de destruction d'un phonon de vecteur d'onde nul, la première condition s'écrit :

$$k' = k'' = 0$$

le facteur fonction de la température et de la fréquence sera :

$$\frac{e^{\frac{-h\omega_j}{kT}} \frac{h}{\omega_j} \frac{h}{\omega_{j'}} \frac{h}{\omega_{j''}}}{(1 - e^{\frac{-h\omega_j}{kT}})(1 - e^{\frac{-h\omega_{j'}}{kT}})(1 - e^{\frac{-h\omega_{j''}}{kT}})}$$

Cette expression n'est pas immédiatement utilisable car il faut sommer sur toutes les fréquences de phonons répondant aux conditions 1 et 2.

Cependant, un essai de calcul des largeurs de bandes I.R. a été fait par *Schnepp et Ron* [1971] sur $\alpha - N_2$ par l'utilisation d'un tel modèle.

Ce schéma purement qualitatif prévoit une forme de raie qui est lorentzienne de forme totalement symétrique, un schéma quantique donnant une forme de raie non symétrique est celui qui consiste à supposer que pour une température différente de celle de zéro absolu, les conditions d'application des règles de sélection sont diffétentes et que les transitions possibles peuvent s'écrire schématiquement.

Photon + phonon acoustique → phonon optique + photon

Les conditions habituelles sur les conditions de fréquence (conservation de l'énergie) et les impulsions (conservation du vecteur d'onde) entraînent une augmentation de l'intensité des bandes du côté des petits nombres d'onde.

Ces quelques considérations montrent que le problème des formes de raies et les largeurs de raies dans les cristaux est en fait un problème complexe où intervient un grand nombre de facteurs. Il est évident que les modèles utilisés couramment dans la littérature sont des modèles trop simplifiés, donnant souvent des résultats en complète contradiction avec

l'expérience. Cependant, avec les progrès effectués dans la dynamique des cristaux moléculaires, les résultats expérimentaux, extrêmement intéressants, obtenus par l'étude des profils de raies pourraient être expliqués de façon satisfaisante.

Les calculs sont cependant délicats car il faut faire intervenir une sommation sur tous les niveaux inférieurs au niveau intéressé, même dans les cas où la dynamique cristalline est bien connue (cristaux simples) les calculs sont extrêmement longs et fastidieux, *Cowley* |1970|.

1.4 ——— METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

1.4.1 —— Synthèse, travail des monocristaux

Tous les monocristaux utilisés ont été obtenus à partir de la phase liquide par la méthode des fours de Bridgmann. De nombreux essais faits pour obtenir des monocristaux à partir de solutions ont été moins concluants, les cristaux obtenus,présentant souvent cependant de bonnes faces de croissance naturelle, ont des défauts intérieurs qui provoquent une dépolarisation partielle de la lumière. D'autre part, les cristaux obtenus à partir de solutions sont de travail plus délicat.

1.4.1.1 —— Purification des produits

Certains produits obtenus commercialement (Naphtalène, Durène, Halogénobenzènes) ont été purifiés par recristallisation répétées dans l'alcool ou le benzène. Le chlorodurène et l'iododurène ont été synthétisés au Laboratoire. Les produits sont à nouveau purifiés par la méthode de fusion par zones, la purification est très lente, les passages état solide-liquide très nombreux (40 à 50), la purification est jugée satisfaisante lorsque de petits monocristaux très transparents apparaissent dans le tube de fusion de zone en verre.

1.4.1.2 —— Taille des monocristaux

Le monocristal extrait de l'ampoule est orienté aux rayons X, par les méthodes du cristal tournant. Les cristaux sont taillés de manière approchée à l'aide d'une scie spécialement étudiée pour découper les cristaux organiques - scie à fil enduit de solvant peu volatil (mésitylène) - les cristaux sont ensuite taillés en cubes aux arêtes parallèles aux axes de l'ellipsoïde des indices (effet Raman) ou en plaques (I.R.) cette taille est faite par usure au papier émeri et doit être suivie avec une très grande attention par observation continuelle entre polariseurs croisés, elle est terminée par un polissage sur chiffon de soie.

1.4.2 —— Spectrographes utilisés

1.4.2.1 —— Spectrographie Raman. Dispositif d'étude de la polarisation du rayonnement émis par un monocristal

Nous disposons d'un spectrographe PH1 de la Société Coderg, mais dont nous avons utilisé la platine porte-échantillon dans les conditions particulières suivantes, qui doivent permettre d'étudier séparément des vibrations totalement polarisées et celles totalement dépolarisées :

Les traits du réseau étant horizontaux, le spectrographe se comporte pratiquement comme un excellent analyseur qui étudie les radiations rectilignes vibrant dans un plan horizontal (on peut adjoindre un polariseur polaroïd près de la fente d'entrée).

La fente d'entrée est tangente à une droite parallèle à la direction du faisceau excitateur qui coïncide avec un des 3 axes de l'ellipsoïde des indices du cristal, un deuxième axe est vertical, le troisième horizontal est suivant l'axe du faisceau diffusé. Une lame demi-onde pour $\lambda = 6328$ Å, placée sur le faisceau excitateur, permet d'avoir un faisceau incident dont le vecteur champ électrique est soit horizontal soit vertical.

Pour l'étude de la lumière Raman diffusée, on avait disposé près du cristal une deuxième lame demi-onde identique à la précédente, qui permettait d'étudier les faisceaux polarisés rectilignement suivant la verticale ou dans un plan horizontal. Comme nous étudions une gamme spectrale étroite 6328 ± 70 Å environ, on a effectivement une lame toujours demi-onde.

Tous les spectres présentés ont été obtenus avec un laser Spectra-Physics He-Ne, d'environ 70 mW pour 6328 Å. D'autres spectres avaient été obtenus dans les études préliminaires avec un laser entièrement fabriqué au Laboratoire, mais dont la puissance rayonnée était beaucoup moins stable dès qu'on lui demandait une puissance supérieure à 15 mW.

1.4.2.1.1 – Détermination de "la fonction d'appareil"

Notre appareil est muni d'un double monochromateur parfaitement symétrique. Pour relever la fonction d'appareil, nous éclairons un

écran de magnésie avec la raie 6328 Å en diminuant très fortement les puissances incidentes et réfléchies par des polaroïds.

Ceci nous a permis de montrer que pour les jeux de fentes fines utilisées (dénommées 2 × 0,25 ; 2 × 0,50 ; 2 × 1,00 et 2 × 2,00) l'appareil est proche d'un appareil parfait : la fonction d'appareil est pratiquement triangulaire et symétrique (voir figures 1.3 "a, b, c et d"). Elle doit être relevée périodiquement car elle dépend du réglage de l'appareil et notamment du couplage des réseaux.

1.4.2.1.2 – Modification de la forme et de l'intensité apparente des raies spectrales en fonction de la fonction d'appareil

Une série de spectres obtenus avec un monocristal d'iodure mercurique montre l'influence de la fonction d'appareil sur l'allure et en particulier la largeur des raies observées expérimentalement.

Nous avons montré que dans le cas d'une raie lorentzienne étroite il est possible de calculer la forme de la raie expérimentale dans le cas d'une fonction d'appareil triangulaire :

Soit ν_o la fréquence du maximum de la raie étudiée,
ν_1 la fréquence du centre de la bande spectrale observée,
Δa la demi largeur de la fonction triangulaire
$2b^{-1}$ la largeur de la lorentzienne pour une intensité moitié de l'intensité maximale.

On peut écrire l'intensité de la lorentzienne :

$$L_s(\omega) = \text{cte} \left| 1 + b^2 (\nu - \nu_o)^2 \right|^{-1}$$

La fonction d'appareil laisse passer une bande spectrale de largeur 2a autour de ν_1

$$f_a(\omega) = \text{cte} \left| 1 - (|\nu_1 - \nu| / \Delta a) \right|$$

La courbe spectrale observée s'obtient en faisant le produit de convolution de $L_s(\omega)$ et $f_a(\omega)$ et en intégrant sur ν de $\nu_1 - \Delta a$ à $\nu_1 + \Delta a$.

Pour la fréquence ν_1, on obtient ainsi une fonction intensité apparente Φ_{ν_1}

$$\Phi_{\nu_1} = cte \left| \frac{\Delta\nu+\Delta a}{b\Delta a} \{\text{Arc tg } b(\Delta\nu+\Delta a) - \text{Arc tg } b(\Delta\nu) + \frac{1}{2b^2\Delta a} \text{Log}_e(\frac{1+b^2(\Delta\nu+\Delta a)^2}{1+b^2(\Delta\nu)^2})\} \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta a-\Delta\nu}{b\Delta a} \{\text{Arc tg } b(\Delta\nu) - \text{Arc tg } b(\Delta\nu-\Delta a) + \frac{1}{2b^2\Delta a} \text{Log}_e(\frac{1+b^2(\Delta\nu)^2}{1+b^2(\Delta\nu-\Delta a)^2})\} \right|$$

avec : $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0$

Ce qui donne pour l'intensité apparente du maximum la valeur :

$$\Phi_{\nu Max} = \frac{1}{b} \text{Arc tg } b\Delta a - \frac{1}{2b^2\Delta a} \text{Log } (1+b^2\Delta a^2)$$

fonction de b et de Δa mais nullement proportionnelle à la surface des fentes.

Nous avons parallèlement programmé sur ordinateur le calcul d'un réseau de courbes pour chaque jeu de fentes, en assimilant la fonction triangulaire en une somme de 10 fonctions rectangulaires, et obtenu des résultats concordant à mieux d'1 %. (Voir fig. 1.5, indiquant la déformation de deux lorentziennes dont les largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ étaient de 1,6 cm^{-1} et 3,0 cm^{-1} explorées avec une fonction d'appareil telle que Δa = 1,5 cm^{-1}, les points représentent le résultat des calculs analytiques, les croix ceux du calcul programmé.)

Au lieu respectivement de 1,6 cm^{-1} et 3,0 cm^{-1} on calcule à mi-hauteur des largeurs de 2,54 et 3,54 cm^{-1}. Cet exemple montre que même avec les fentes les plus étroites les raies fines observées sont fortement déformées et qu'il est nécessaire de recalculer leur largeur vraie.

La fig. 1.4 donne un réseau de courbes calculées pour diverses valeurs de Δa et permettant de relier les $\Delta\nu_{1/2}$ apparents aux $\Delta\nu_{1/2}$ réels.

D'après le réseau de courbes, on a observé pour la raie de l'iodure mercurique à 28,5 cm^{-1} :

Fentes	: 2 × 0,25	2 × 0,5	2 × 1,0	2 × 2,0
$\Delta\nu_{1/2}$ apparent	: 1,86	1,96	2,24	3,32
$\Delta\nu_{1/2}$ sur réseau	: 1,70	1,70	1,62	1,68

Nous noterons que déjà avec les fentes 1 × 1 la correction est très appréciable et que toute affirmation relative à une largeur de raie doit être discutée suivant la fonction d'appareil.

Par contre, pour des courbes larges comme celles observées souvent à température ambiante, l'écart sera très faible : $\Delta\nu_{1/2} \sim 10\ cm^{-1}$.

Dans le cas des courbes telles que la largeur $\Delta\nu_{1/2}$ à mi-hauteur est supérieure à un dixième de la fréquence ν_o du maximum nous avons utilisé une fonction de Lorentz complète L_{tot} sous la forme proposée par *Van Vleck et Weiskopf* [1945].

$$L_{tot} = \frac{\nu^2 \tau^{-1}}{(\nu^2-\nu_o^2)^2 + 2(\nu^2+\nu_o^2)\tau^{-2} + \tau^{-4}}$$

Nous avons programmé sur ordinateur le calcul de cette fonction L_{tot} et l'influence de la fonction d'appareil pour une fonction d'appareil expérimentale. Nous donnerons le résultat de ces calculs pour la discussion du cas du durène.

Mais dans ce cas nous avons essentiellement affaire à des courbes dont la largeur à mi-hauteur est si importante que l'influence de la fonction d'appareil devient négligeable pour les valeurs utilisées expérimentalement seule intervient l'asymétrie propre de la courbe L_{tot} qui, en outre, a bien une intensité nulle pour $\nu = 0$ (fig. 1.6).

1.4.2.2 —— Spectrographie infra-rouge lointain

Nous avons utilisé un spectrographe Beckman RIIC type F 100 à réseau lamellaire, couplé à un calculateur qui effectue la transformée de Fourier du spectre. Les spectres étaient obtenus en faisant le rapport des intensités du faisceau incident sans échantillon (Background) et du spectre avec échantillon.

La polarisation était étudiée grâce à un polariseur à grille.

Les spectres de l'iododurène ont été obtenus dans des conditions telles qu'on estime à moins de 1 cm^{-1} l'erreur absolue des fréquences des maximums, erreur due surtout aux pointés sur les spectres, pour une résolution théorique de l'appareil d'environ 0,3 cm^{-1}.

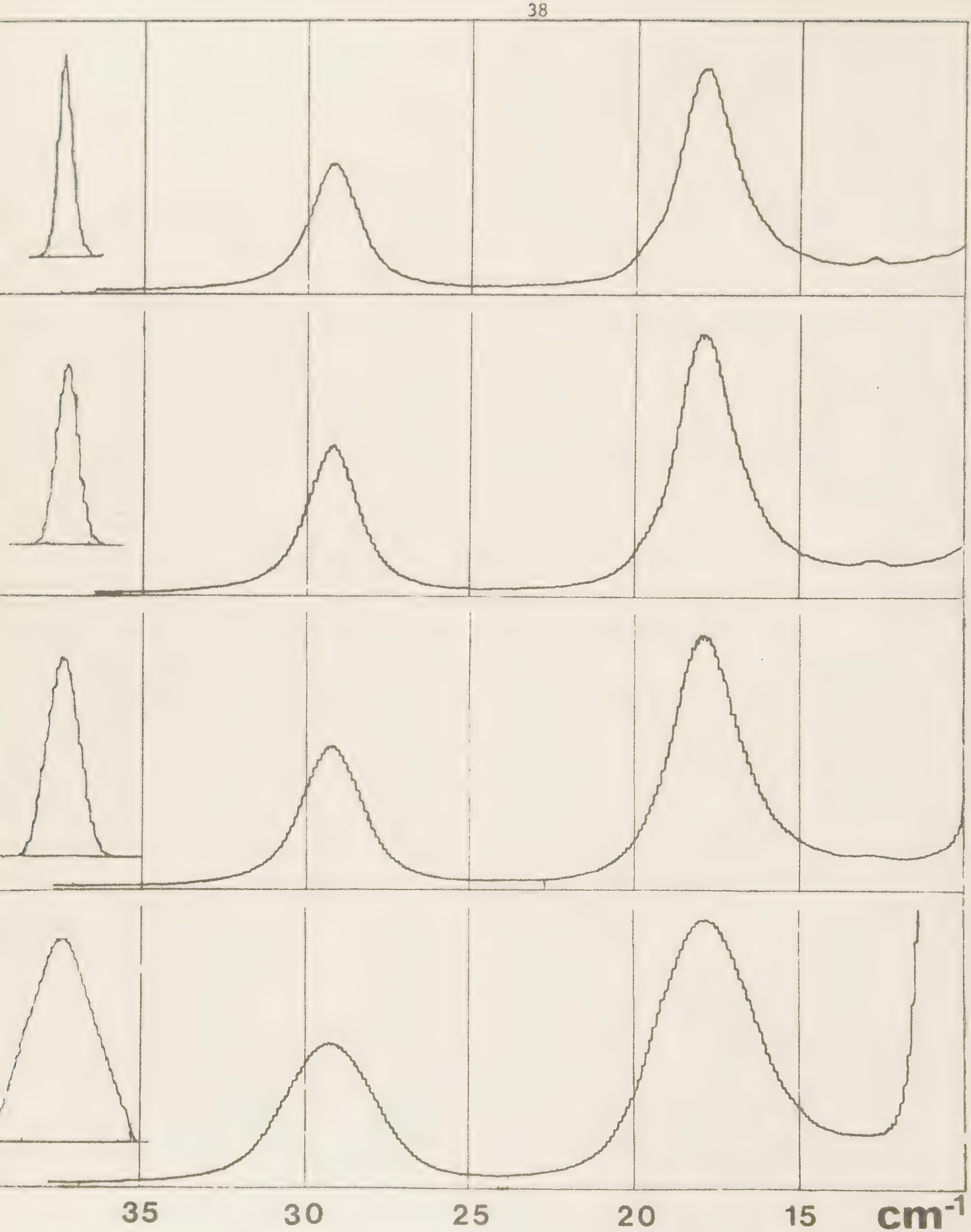


Figure 1.3 - Spectres Raman d'un monocristal d'IODURE MERCURIQUE HgI_2
Influence de la largeur de fente, la fonction d'appareil est un triangle isocèle de base $2\Delta\sigma'$.

a - fentes 0,25 × 0,25 $\Delta\sigma' = 0,54$ cm^{-1}
b - 0,5 × 0,5 $\Delta\sigma' = 0,63$
c - 1 × 1 $\Delta\sigma' = 1,10$
d - 2 × 2 $\Delta\sigma' = 2,20$

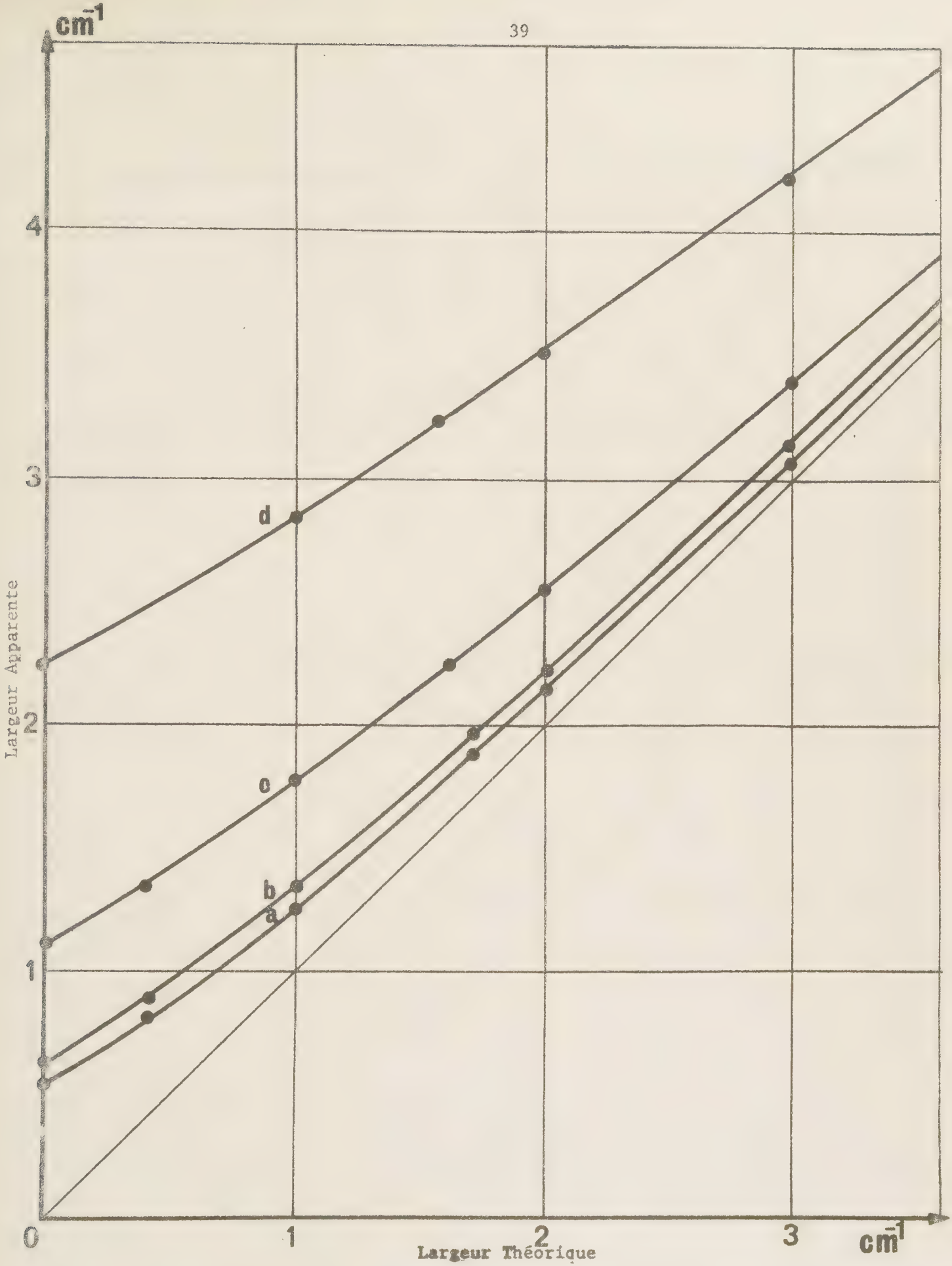


Figure 1.4 - Effet de la fonction d'appareil sur la largeur à mi-hauteur d'une lorentzienne (Appareil Coderg PH1).
a - jeu de fentes 0,25 × 0,25
b - 0,5 × 0,5
c - 1,0 × 1,0
d - 2,0 × 2,0

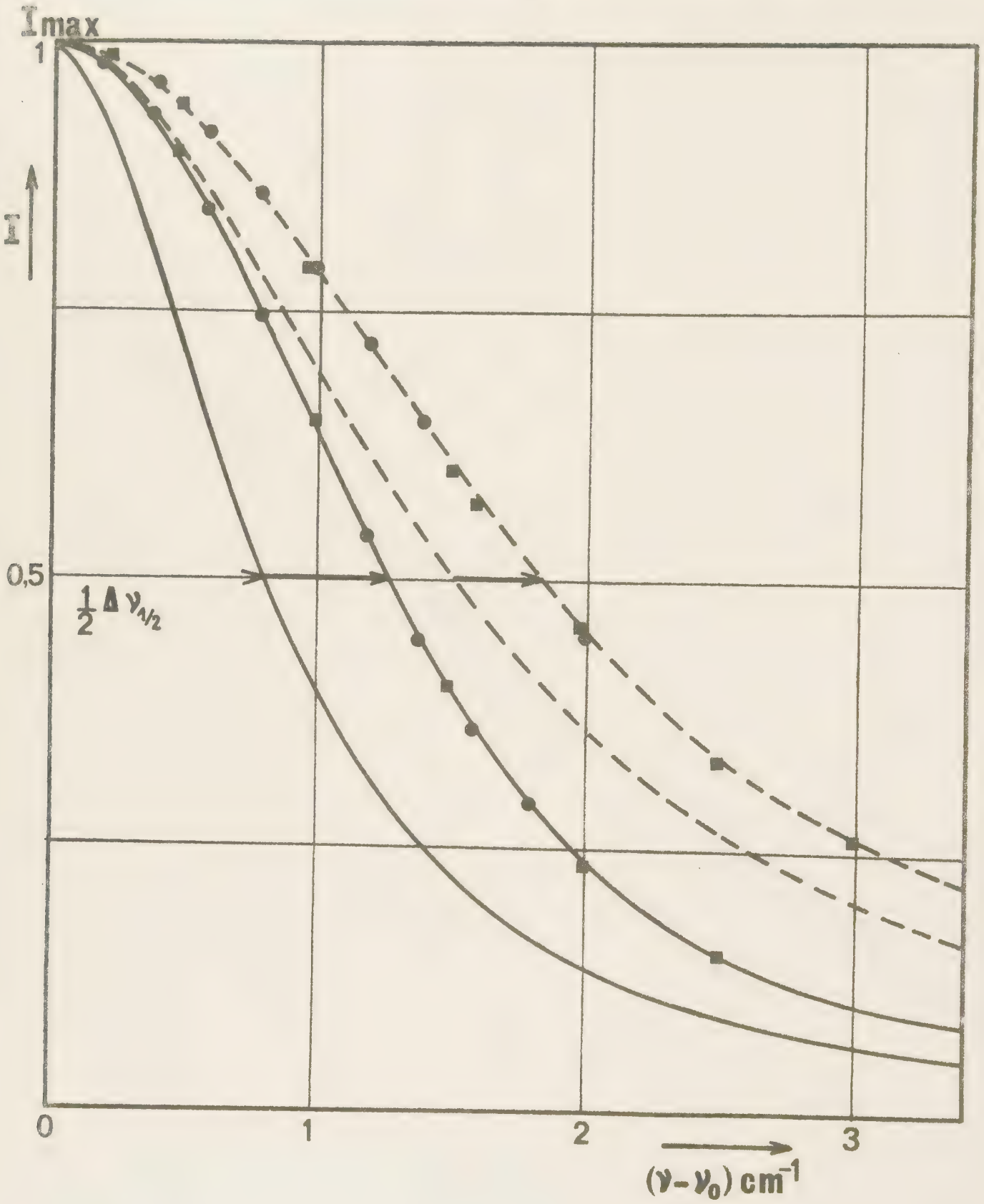


Figure 1.5 - Influence de la fonction d'appareil sur "lorentzienne"
$\Delta a = 1,5\ cm^{-1}$

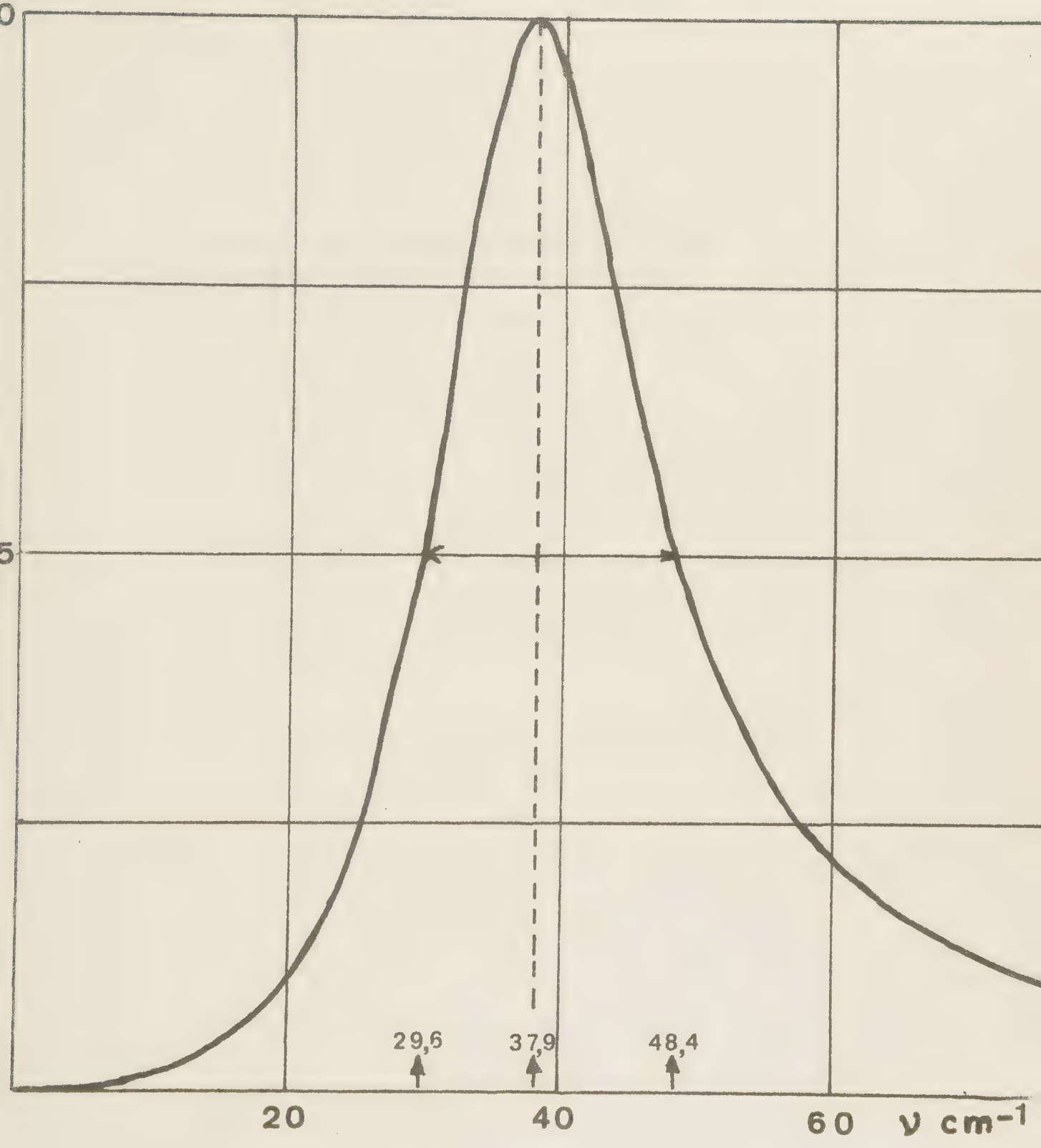


Figure 1.6 - Courbe de Lorentz L_{tot} avec ν_o = 37,9 cm^{-1} et τ^{-1} = 9,50 cm^{-1}.

2 | COMPARAISONS DE FREQUENCES DE PHONONS CALCULEES PAR NOTRE METHODE ET DES VALEURS OBSERVEES EXPERIMENTALEMENT

2.1 ——— PROGRAMME DE CALCUL

Le programme de calcul suivant les méthodes exposées dans les chapitres antérieurs a été écrit en Fortran IV pour l'ordinateur CII du Centre de Calcul de l'Université de Rennes. Nous donnons ci-dessous la liste des sous-programmes

1 - PROGRAMME PRINCIPAL
son rôle essentiel est de lire les données du problème et d'imprimer les résultats, il appelle les sous-programmes.

2 - SOUS-PROGRAMME MOM
il définit le centre de gravité, les axes principaux d'inertie et calcule les moments d'inertie de la molécule, sa masse.

3 - SOUS-PROGRAMME AXOBLI
il permet le passage des coordonnées orthogonales en Å aux coordonnées en fractions des paramètres de maille.

4 - SOUS-PROGRAMME AXORTO
passage inverse du précédent.

5 - FONCTION DISTAN (I,J)
calcule la distance entre deux points i,j.

6 - SOUS-PROGRAMME EQUIL
place la molécule au minimum de potentiel, peut éventuellement rechercher la minimisation par rapport aux paramètres cristallographiques.

7 - SOUS-PROGRAMME ELEM
Calcule les éléments de la matrice dynamique.

8 - SOUS-PROGRAMME VPV
diagonalise les matrices symétriques, calcule les vecteurs propres.

.../...

9 - SOUS-PROGRAMME POIN
permet un passage facile au système triclinique et le changement des paramètres cristallographiques.

10 - SOUS-PROGRAMME POTEN
calcule le potentiel.

11 - SOUS-PROGRAMME GENER
engendre l'espace cristallin autour de la molécule. Cet espace est limité aux molécules dont le centre de volume est situé à une distance inférieure à une limite donnée ($\sim$ 10 Å) par rapport au centre de volume de la molécule origine.

12 - SOUS-PROGRAMME TRANS
fait effectuer des translations à la premier molécule.

13 - SOUS-PROGRAMME ROTATI
fait effectuer une rotation à la molécule 1.

14 - SOUS-PROGRAMME DEGENE
fait effectuer des mouvements à toutes les molécules du cristal avec des phases définies. Notons que dans ce travail nous avons fait subir aux molécules se correspondant par la translation générale dans le réseau des mouvements en phase. La méthode se généralise sans aucune difficulté à des mouvements avec des phases quelconques (point quelconque dans la zone de Brillouin). Dès à présent le programme peut permettre de tels calculs.

L'ensemble de ces programmes est fourni en annexe, page 112.

2.2 ——— ETUDE DU BENZENE

2.2.1 —— Intérêt d'une étude de la dynamique du réseau du benzène

Le benzène présente un intérêt tout particulier pour une étude de dynamique de réseau.

On dispose, en effet, d'un grand nombre de données expérimentales tant sur les propriétés de la molécule isolée que sur celles des molécules assemblées de façon ordonnée dans le cristal. Parmi les données qui nous intéressent, citons : la mesure des paramètres cristallins par *Cox* |1958| *et Kozhin* |1954| entre 270°K et 78°K, et l'étude de la structure qui a été faite par *Cox* à 270°K (diffraction des rayons X) et par *Bacon* |1964| à 138°K (diffraction neutronique). Cependant ces études sont relativement peu précises à cause de la très grande agitation thermique propre au benzène. En plus de cette agitation, *Andrew* |1957| *et Anderson* |1966| ont mis en évidence l'existence de réorientations de la molécule dans le cristal en étudiant les caractéristiques du spectre de résonance magnétique protonique. Le spectre Raman de molécules séparées dans le gaz a été étudié notamment par *Stöicheff* |1954| tandis que la structure des molécules gazeuses a été déterminée, *Bastiansen* |1957|, par diffraction électronique.

La molécule de benzène à l'état isolé, a la symétrie D_{6h}. Cependant, dès 1955, *Zwerdling et Halford* avaient montré que cette symétrie est détruite dans le cristal. La diminution de la symétrie entraine la levée des règles de sélection pour le groupe D_{6h}, le groupe de symétrie de la molécule n'étant plus que le groupe de site Ci toutes les vibrations de type u devenant actives en infra-rouge. Cependant, on n'a pu mettre en évidence les apports respectifs du champ statique et du champ de corrélation.

Le spectre Raman de basse fréquence a été étudié sur un monocristal par *Fruhling* |1951| à 270°K. *Ito* |1966| a étendu cette étude jusqu'à 4°K et donné la variation des fréquences Raman en fonction de la température entre 4°K et 270°K

Le spectre infra-rouge lointain a été étudié par *Harada et Shimanouchi* |1971| sous forme de polycristal. *Wyncke* |1971| a donné le spectre du monocristal.

Le benzène a fait également l'objet de nombreuses études théoriques de calcul des phonons de vecteur d'onde nul : *Harada et Shimanouchi* |1966| ont employé une méthode inspirée de la méthode GF de Wilson. *Bernstein* |1970| a employé une méthode analogue. *Oliver et Walmsley* |1969| ont utilisé une méthode proche de celle décrite ici. Une étude plus complète a été faite par *Taddei* |1972|. Notons que ces auteurs ont fait des études à une seule température : 78°K (Bernstein), 270 et 138°K (Oliver), 270°K (Harada).

La validité de l'approximation harmonique ne semble pas avoir été discutée, pourtant les variations de fréquence observées en fonction de la température sont très importantes.

2.2.2 —— Analyse théorique

Le groupe spatial du benzène est P bca (D_{2h}^{15}) Z = 4. L'analyse par la théorie des groupes (voir tableau 1.1) laisse prévoir que les vibrations externes correspondant à des ondes optiques sont réparties suivant les types de symétrie :

$$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 2B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 3B_{3g} + 2B_{3u}$$

Le groupe étant centrosymétrique avec une molécule centrée sur un centre d'inversion, les mouvements de translation et de pivotement appartiennent à des représentations de type différent

$$\Gamma(R) = 3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}$$

$$\Gamma(T) = 3A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

En spectroscopie Raman, on doit observer trois vibrations totalement symétriques apparaissant dans les trois spectres "symétriques" correspondant à un vecteur champ électrique incident et un vecteur diffusé polarisés parallèlement aux axes cristallographiques, termes (aa) (bb) et (cc). Les neuf bandes antisymétriques devant apparaître par groupe de 3 dans les spectres où l'on étudie la diffusion polarisée

dans une direction perpendiculaire à celle de l'excitation : ils se ramènent aux trois termes (ab)(bc) et (ca).

En infra-rouge lointain si on utilise un monocristal, les bandes de types B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} doivent apparaître polarisées respectivement suivant l'un des axes cristallographiques, soit, dans l'ordre, $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. L'emploi de polycristaux ne permettant pas la séparation expérimentale des divers types de symétrie, peut conduire à des erreurs dans les interprétations (exemple *Bernstein* |1970|, bandes B_{2u}).

2.2.3 —— Calculs effectués avec notre programme

2.2.3.1 —— Choix des paramètres d'interaction

Les calculs de fréquence ont d'abord été conduits avec les paramètres cristallographiques à 138°K correspondant aux résultats les plus précis, ceux de Bacon.

Il existe dans la littérature un choix important de paramètres décrivant l'interaction carbone-carbone et hydrogène-hydrogène.

Prenant un modèle conventionnel de molécule hexagonale avec les longueurs de liaison C-C = 1,395 Å et C-H = 1,080 Å dont les axes sont placés suivant les axes moléculaires observés par Bacon, nous avons fait le calcul des fréquences en utilisant divers paramètres proposés dans le tableau 1.2.

Tableau 2.1 - BENZENE

- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES :

Groupe spatial : P bca

Nombre de molécules dans la maille : Z = 4

Paramètres : (270°K) a = 7,460 Å (218°K) a = 7,440 Å
Cox |1955| b = 9,666 *Bacon* |1964| b = 9,550
c = 7,034 c = 6,920

(138°K) a = 7,390 (78°K) a = 7,370
Bacon |1964| b = 9,420 (Extrapolé) b = 9,350
c = 6,810 c = 6,770

Matrice de position dans abc : *Bacon* |1964| (138°K)

-0,32344	0,94565	0,03375
-0,65493	-0,19798	0,72929
0,68297	0,25799	0,68337

Figure 2.1 - Structure orthorhombique du Benzène, d'après *Wyckoff* (vol.6).

Tableau 2.2 - CALCUL DES FREQUENCES AVEC DIVERS JEUX DE PARAMETRES.

	Jeu de paramètres				Dumas	Ito	
	I	II	III	IV	138°K	138°K	4°K
A_g	82	76	85	80	62	57	64
	113	103	109	104	77	79	86
	127	116	123	123	90	(90)	(100)
B_{1g}	74	69	77	66	57	61	69
	119	72	122	118	77	(79)	(86)
	190	176	187	158	125	128	136
B_{2g}	112	105	113	103	77	79	86
	122	111	120	121	90	90	100
	136	126	138	135	90	(90)	(100)
B_{3g}	72	62	60	53	77	(79)	(86)
	110	100	103	100	98	100	107
	188	174	189	165	125	128	136

Les meilleurs résultats (fréquences les plus proches des valeurs expérimentales en moyenne) semblent donnés doit par le jeu n° II de *Liquori* [1968] soit par le jeu de paramètres n° IV proposé par *Williams*.

2.2.3.2 —— Choix du modèle moléculaire

Les fréquences calculées sont plus élevées que celles observées. Nous avons été amené à rechercher les effets de modifications du modèle moléculaire sur les fréquences calculées. Nous avons changé les distances C-C et C-H et recherché le modèle moléculaire qui permet de retrouver les fréquences de type A_g obtenues expérimentalement à 138°K. Le tableau 2.3 donne quelques valeurs obtenues pour quelques modèles moléculaires hexagonaux.

Tableau 2.3 -

	Distance des centres d'interaction		Fréquences calculées		
a	C-C = 1,395 Å	C-H = 1,086 Å	55	97	118
b	C-C = 1,395	C-H = 1,00	47	82	103
c	C-C = 1,378	C-H = 1,080	55	90	117
d	C-C = 1,378	C-H = 1,020	49	83	104

La molécule est mise à chaque fois au minimum de potentiel

Modèle moléculaire adopté (rapporté à L M N) pour le calcul des fréquences Raman :

	X	Y	Z
C_1	1.3950	0.0000	0.0000
C_2	0.6975	1.2081	0.0000
C_3	0.6975	-1.2081	0.0000
H_1	2.3500	0.000	0.0450
H_2	1.1850	2.1100	-0.0450
H_3	1.2200	-2.0650	0.0450

Il apparaît nettement que l'influence de la diminution de la distance d'interaction des carbones est faible, par contre, la diminution de la longueur des liaisons C-H entraine une diminution de toutes les fréquences calculées. Il apparaît donc que le centre d'attraction-répulsion pour l'hydrogène n'est pas situé sur le proton mais légèrement à l'intérieur de la liaison C-H. Williams avait déjà proposé un tel modèle, cependant la cause de ce raccourcissement apparent n'est pas

claire : il peut être dû, soit à l'importance de l'agitation thermique propre de l'hydrogène, soit à une déformation du nuage électronique entre C et H qui fait que son centre de gravité n'est pas situé sur le proton. Un meilleur accord pour les fréquences A_g peut être obtenu en déformant encore un peu plus la molécule, notamment en plaçant alternativement les hydrogènes au-dessus et au-dessous du plan des carbones (comme le sont les carbones méthyliques de l'hexaméthylbenzène), l'écart au plan serait de 0,040 à 0,045 Å.

Malgré la difficulté liée au choix des paramètres empiriques il s'agit du premier essai quantitatif pour calculer les déformations éventuelles de la molécule.

Nous donnons le modèle moléculaire avec lequel nous avons obtenu en moyenne les meilleurs résultats pour les bandes de symétrie A_g. Ce modèle, obtenu par essais, aurait pu être prévu en considérant l'empilement moléculaire publié par Bacon. Il pourrait être amélioré : les valeurs des écarts des hydrogènes du plan moyen ne sont sans doute pas égales (tableau 2.3).

Cependant ce modèle a le mérite de fixer les limites des déformations statiques de la molécule de benzène. En effet, toute augmentation de la distance des hydrogènes au plan moyen détruit très rapidement l'accord. Cette déformation est faible vis à vis de l'amplitude quadratique moyenne due aux vibrations internes de la molécule de benzène (0,1 Å par exemple pour les vibrations hors du plan) ce qui explique qu'elle échappe aux recherches structurales R.X. et aux neutrons.

2.2.3.3 —— Etude en fonction de la température

A l'aide du modèle moléculaire précédemment décrit et des paramètres d'interaction II du tableau 1.2 nous avons calculé les fréquences de type A_g avec différents paramètres cristallographiques correspondant aux températures de 78°K, 138°K, 158°K, 270°K, 279°K (fusion), les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales de Ito et de Dumas.

L'allure de la courbe de variation est bien reproduite (fig. 2.2) notons que le modèle ne prévoit pas de point singulier au voisinage de la fusion. L'accord semble un peu moins bon aux plus basses températures

ce que nous attribuons aux imperfections de notre modèle moléculaire. Les résultats à 270°K sont très peu sensibles aux déformations de la molécule, ce n'est plus le cas à basse température où l'empilement des molécules est très compact.

Nous donnons les résultats des calculs complets à 78°K (tableau 2.5), 138°K (tableau 2.6) et 270°K (tableau 2.7), notons que si les variations des positions des maximums des bandes Raman sont bien reproduites, l'accord est moins bon pour les bandes de translation observables en infra-rouge lointain, qui varient moins avec la température. Il semble que l'approximation quasi-harmonique ne s'applique pas avec le même succès aux translations et aux pivotements. Ce serait la raison majeure de l'échec de *Harada et Shimanouchi* |1966| qui avaient essayé de prévoir les fréquences I.R. à partir des fréquences Raman.

Les vecteurs propres calculés dépendent très peu de la température ainsi que du jeu de coefficients d'interaction choisis, par contre, ils sont très sensibles au modèle moléculaire et à la position de la molécule dans la maille. (tableaux 2.4 - 2.5 - 2.6 - 2.7).

Tableau 2.4 - CALCUL D'APRES LA STRUCTURE DE BACON A 138°K.

Sym	ν_{cal}	L	M	N	ν^{*}_{exp}	Sym	ν_{cal}	L	M	N	ν^{*}_{exp}
A_g	53	0,36	-0,52	0,76	57	B_{2g}	90	0,32	0,90	0,26	79
	95	0,69	0,70	0,15	79		113	0,64	-0,41	0,64	90
	118	-0,62	0,47	0,62	(90)		119	-0,69	0,04	0,71	90
B_{1g}	58	0,12	0,27	0,95	61	B_{3g}	85	0,78	0,32	-0,53	(71)
	108	0,91	0,34	-0,21	(79)		109	0,47	0,24	0,84	100
	166	-0,38	0,89	-0,20	128		158	-0,40	0,91	-0,03	128

* *Ito* |1966|

2.2.3.4 —— Autres calculs effectués sur le benzène

Nous avons également recalculé la chaleur de sublimation du cristal de benzène qui est connue: *Milazzo* |1956|. Il est intéressant de noter que le jeu de paramètres n° II est encore celui qui donne la meilleure valeur. Nous avons également fait le calcul des barrières de potentiels gênant la réorientation de la molécule. Notons que notre modèle propose le mouvement d'une seule molécule comme dans une cage formée par

Tableau 2.5 - BENZENE (78°K).

Sym	ν_{cal}	L	M	N	a	b	c	ν_{exp}
A_g	58	0,24	0,56	0,78				62 N *
	80	0,96	-0,14	-0,20				84 L
	102	0,00	0,81	-0,57				(97)M
A_u	57				-0,35	-0,23	0,90	
	72				-0,35	0,92	0,10	
	107				0,86	0,28	0,40	
B_{1g}	54	-0,33	0,24	0,91				67 N
	86	0,90	-0,25	-0,33				84 L
	154	0,34	0,90	0,23				133 M
B_{1u}	71					0,85	-0,52	75 **
	87					0,52	0,85	87
B_{2g}	85	-0,56	0,73	-0,37				84 L
	98	0,82	0,44	-0,35				96 M
	104	0,09	0,50	0,85				(96)N
B_{2u}	56				0,91		-0,41	67
	103				0,41		0,91	99
B_{3g}	68	0,88	-0,29	0,35				84 L
	95	0,31	-0,17	0,92				104 N
	143	0,33	0,93	0,05				133 M
B_{3u}	54				-0,20	0,95		56
	100				0,97	0,20		102

* *Ito* [1966]

** *Wyncke* [1971]

Tableau 2.6 - BENZENE (138°K).

Sym	ν_{cal}	Vecteurs propres						ν_{exp}
		L	M	N	a	b	c	
A_g	56	0,25	0,54	0,79				57 *
	75	0,96	-0,13	-0,21				79
	97	-0,01	0,82	-0,56				(90)
A_u	52				-0,31	-0,24	0,91	
	67				-0,35	0,92	0,13	
	100				0,88	0,28	0,28	
B_{1g}	52	0,27	-0,34	0,89				61
	80	0,90	-0,24	-0,36				79
	143	0,34	0,90	0,24				128
B_{1u}	63				0,0	0,90	-0,42	** 73
	81					0,42	0,90	85
B_{2g}	80	-0,61	0,68	-0,38				79
	92	0,77	0,43	-0,46				90
	99	0,15	0,58	0,79				90
B_{2u}	51				0,91		-0,40	66
	95				0,40		0,91	95
B_{3g}	63	0,38	-0,29	-0,36				71
	90	0,31	-0,18	0,92				(100)
	134	0,34	0,93	0,06				128
B_{3u}	48				-0,20	0,97		53
	93				0,97	0,20		97

* *Dumas* [1969]

** *Wyncke* [1971]

Tableau 2.7 - BENZENE (270°K).

Sym	ν_{cal}	Vecteurs propres						ν_{exp}
		L	M	N	a	b	c	
A_g	39	0,24	0,54	0,79				42 *
	57	0,96	-0,13	0,20				63
	73	0,0	0,82	-0,56				69
A_u	34				-0,25	-0,26	0,92	
	46				-0,36	0,91	0,16	
	69				0,89	0,29	0,32	
B_{1g}	38	0,45	-0,39	0,80				
	61	0,82	-0,16	-0,54				
	104	0,34	0,90	0,24				105
B_{1u}	33					0,96	-0,25	
	56					0,25	0,96	
B_{2g}	58	0,68	-0,68	0,66				63
	68	0,70	0,50	-0,50				
	75	0,21	0,53	0,82				
B_{2u}	34				0,88		-0,47	
	60				0,47		0,88	
B_{3g}	50	0,87	-0,30	-0,37				
	70	0,32	-0,19	0,92				
	99	0,35	0,93	0,07				105
B_{3u}	30				-0,22	0,97		
	62				0,97	0,22		

* *Ito* [1966]

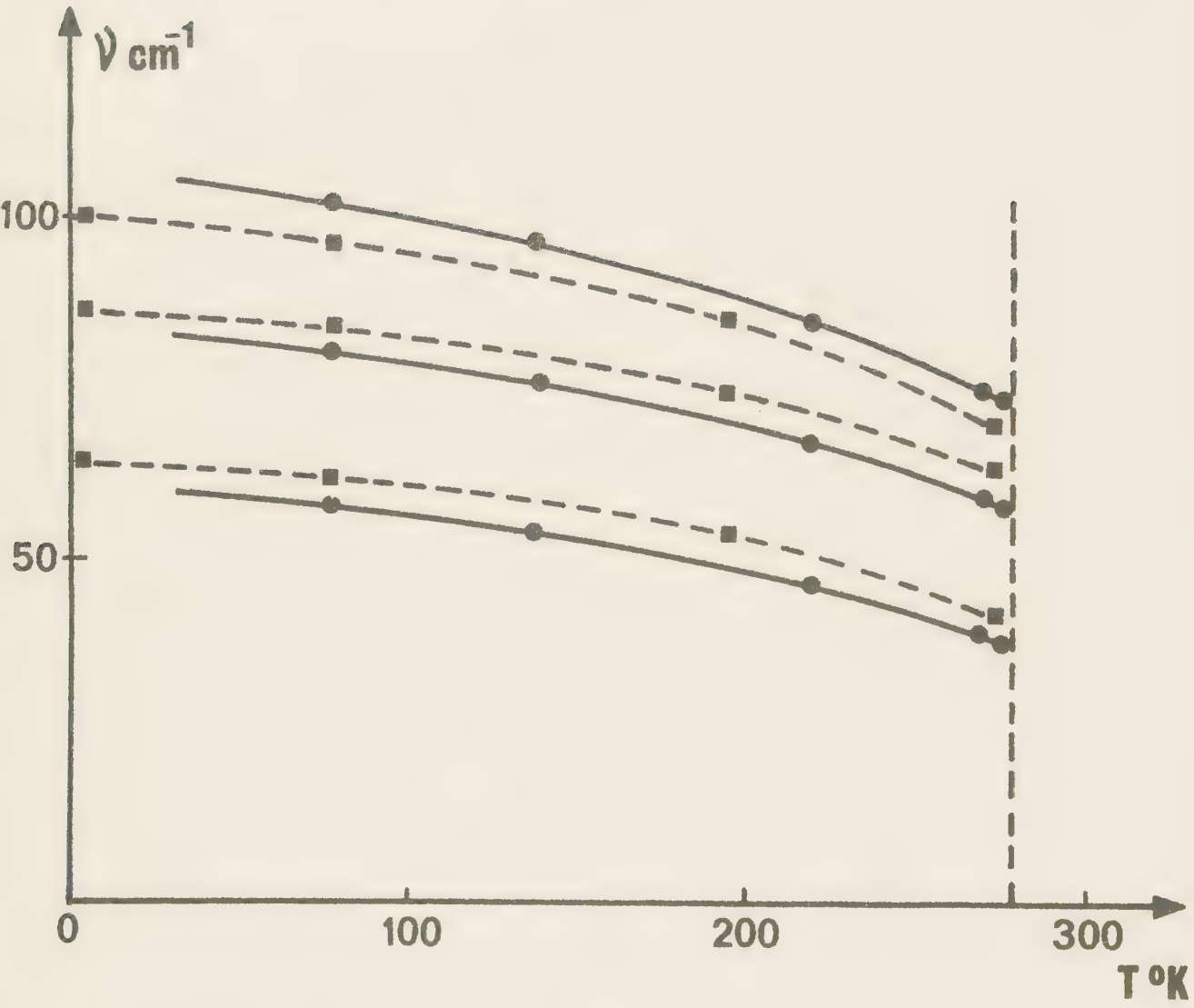


Figure 2.2 - Fréquence de type A_g

- - - - observées par *Ito* [1966]

——— calculées.

le reste du cristal, ce qui correspond à ce qui est observé expérimentalement en R.M.N. Nous donnons les valeurs obtenues pour différents jeux de paramètres d'interaction. Notons que là encore, le jeu n° II donne la valeur la plus proche de la valeur expérimentale. La barrière calculée avec un modèle moléculaire où C-H = 1,00 Å semble donner une valeur trop faible (0,86 kcal/mole) au lieu de 1,41 avec le modèle où C-H = 1,080 Å.

Nous avons également tracé la courbe représentant la hauteur de la barrière de potentiel en fonction de la température (fig. 2.3). Notons qu'au voisinage du point de fusion, il y a une diminution brusque de la hauteur calculée, ce qui montre que les phénomènes physiques en jeu sont en fait différents dans les réorientations moléculaires et l'effet Raman.

Tableau 2.8 -

Chaleur de sublimation *Milazzo* |1956| : 10,6 kcal/mole^{-1}

Barrière de potentiel *Anderson* |1966| : ΔE = 1,4 kcal/mole^{-1}

Chaleur du sublimation calculée :

jeu de paramètres d'interaction	:	I = 11,74
		II = 10,55
		III = 9,71

Barrière de potentiel calculée (270°K) :

jeu de paramètres d'interaction	:	II = 1,42
		VII = 1,22
		VIII = 2,41

2.2.3.5 —— Comparaison des résultats calculés avec ceux publiés récemment

Nos résultats montrent que les auteurs précédents n'ont pas porté suffisamment d'attention au calcul de la hauteur de la barrière de potentiel, bien que *Kitaïgorodski* |1970| ait signalé la possibilité des calculs quantitatifs. *Oliver et Walmsley* |1969| ont publié une analyse du calcul des fréquences de vecteur d'onde nul assez semblable à celle discutée ici.

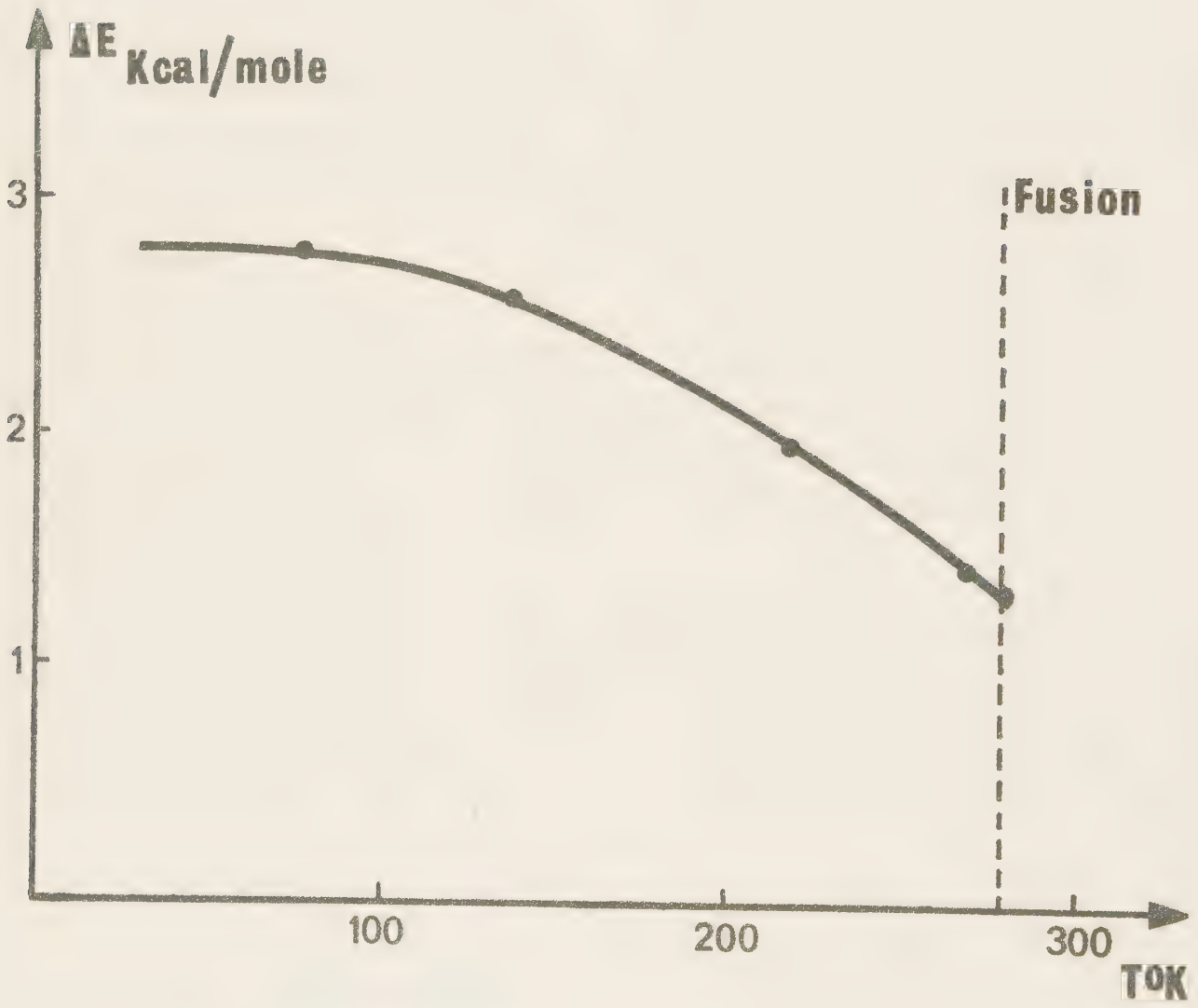


Figure 2.3 - BENZENE - Barrière de potentiel en fonction de la température, pour la réorientation autour de N.

Les caractéristiques de leurs résultats sont les mêmes que celles de nos calculs traduisant une exagération des couples extradiagonaux. Nous avons vu que cette exagération peut être réduite en employant des modèles moléculaires à symétrie diminuée.

Notre méthode de calcul ne peut être directement comparée à celle publiée par *Harada et Shimanouchi* |1966| où les constantes de forces sont ajustées de manière à reproduire les fréquences Raman. Les constantes ainsi obtenues ne sont ni transférables à d'autres cristaux, ni utilisables pour calculer d'autres propriétés du cristal.

Enfin, tout récemment, *Taddei* |1972| a publié un travail plus complet tenant compte des interactions avec les vibrations internes, dans ce travail il a modifié les paramètres d'interaction atome-atome de façon à obtenir l'accord le meilleur possible avec les fréquences expérimentales mesurées par *Bonadéo* |1972|.

2.3 ——— ETUDE DU NAPHTALENE

Le naphtalène est souvent présenté comme le cristal moléculaire type, et les données expérimentales et théoriques le concernant sont particulièrement nombreuses.

Expérimentalement, il offre, par rapport au benzène, l'avantage d'être cristallisé à la température ambiante. D'autre part, c'est un cristal rigide, dans lequel les molécules ne se réorientent pas en bloc à 300°K.

Expérimentalement, il reste néanmoins quelques incertitudes quant à l'existence de phonons de très basse fréquence (< 30 cm^{-1}) et visibles soit en infra-rouge soit en Raman. C'est pourquoi nous avons synthétisé des monocristaux de naphtalène et repris les études spectroscopiques antérieures. Mais la raison essentielle qui nous faisait nous intéresser au naphtalène était de contrôler la validité des paramètres d'interaction atomique utilisés.

2.3.1 ——— Etudes expérimentales antérieures

Historiquement, c'est l'étude par *Kastler et Rousset* |1941| de l'ensemble des spectres Raman polarisés de monocristaux et leur interprétation en fonction des mouvements de libration des molécules dans le réseau, qui peut être considéré comme le premier travail valable sur les "vibrations externes" des cristaux moléculaires.

Ces études ont été reprises et étendues à la température de 4°K par *Suzuki* |1968|, *Korshunov* |1950| a observé des bandes de très basses fréquences (10, 19, 29 cm^{-1}). *Dumas* |1970| aurait aussi observé de telles bandes de très faible intensité sur des échantillons polycristallins. Une fréquence de 10 cm^{-1} est également signalée par *Maria* |1964| dans le spectre d'absorption et par *Pawley* |1969| dans le spectre de neutrons. Mais dans ce cas, ce sont les phonons acoustiques qui en sont l'origine. Le spectre I.R. de très basse fréquence est mal connu, *Hadni* |1969| signale un grand nombre de bandes qui semblent dues à des impuretés. Dans une autre publication, *Hadni et Coll.* |1969| montrent par l'étude de la polarisation des deux bandes les plus intenses que celles-ci correspondent bien à 2 des 3 translations attendues.

Notre travail expérimental a consisté essentiellement à rechercher des bandes Raman de très basse fréquence et leurs polarisations : nous n'avons pu mettre en évidence des bandes de fréquence inférieures à 30 cm^{-1}.

L'origine des bandes signalées par Korshunov est donc douteuse et semble due à des impuretés dans le cristal. Nous avons repris également l'étude de la largeur des bandes à mi-hauteur dans le naphtalène, nous n'avons pu retrouver l'allure exponentielle décrite par Bazhulin et Rakhimov pour la bande à 109 cm^{-1} (figure 2.4), il semble que le résultat obtenu par les auteurs cités provient de l'emploi de poudres, qui ne permet pas de séparer les bandes appartenant à des types de symétrie différents. Les spectres de poudres ne sauraient donner des résultats satisfaisants dans l'étude des formes de raies, à cause de la superposition de bandes de symétrie différentes et de l'effet de diffusion sans changement de fréquence extrêmement important.

2.3.2 ——— Etude théorique

2.3.2.1 —— Résultats antérieurs

Le naphtalène appartient au groupe spatial P $2_1/a$, Z = 2. (fig.3.4)

Le spectre Raman des vibrations externes se réduit à 6 bandes de symétries $3A_g + 3B_g$. Il s'agit de mouvements de pivotements, comme il est imposé par la symétrie du cristal ; le spectre I.R. se compose de 3 bandes : $2A_u + B_u$, les bandes de type A_u étant polarisées parallèlement à $\vec{b}$. Un calcul complet des courbes de dispersion dans le naphtalène a été publié par *Pawley* |1967| en ne tenant compte que des vibrations externes. Il a complété ce calcul |1969| en tenant compte des modes internes.

Pawley compare (tableau 2.9) les fréquences de vecteur d'onde nul calculées aux fréquences Raman, toutes les fréquences sont obtenues avec une bonne approximation, cependant l'ordre des fréquences suivant le type de symétrie n'est pas celui qui est observé. Il semble que ceci soit dû à une mauvaise définition de la géométrie de la molécule dans le cristal, la position des hydrogènes est notamment mal connue.

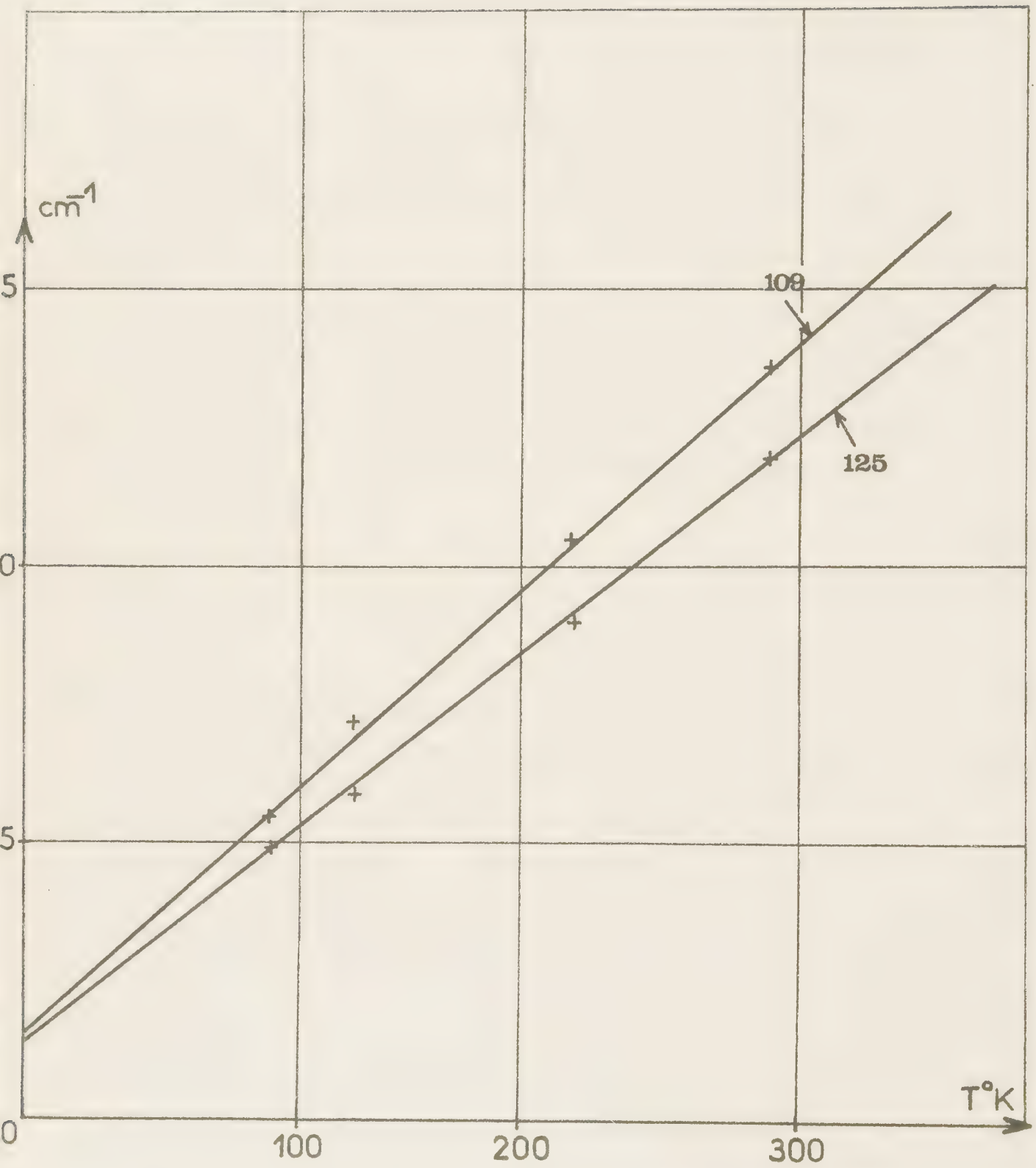


Figure 2.4 - Variation de la largeur de deux "raies" du spectre Raman du NAPHTALENE en fonction de la température.

Tableau 2.9 - NAPHTALENE.

Sym	ν_{cal} 1	ν_{cal} 2	ν_{cal} 3	Vecteurs propres L	M	N	a	b	c	ν_{exp} 293°K
A_g	64,0	63,0	56	0,22	-0,19	0,95				51 N *
	93,7	89,8	91	-0,49	0,82	0,27				74 M
	139,6	131,2	126	0,84	0,53	-0,08				109 L
A_u	46,1	40,9	60				-0,58	0,00	0,80	55 **
	88,3	85,5	95				0,80	0,00	0,58	98
B_g	51,9	50,3	32	-0,11	-0,45	0,88				46 N
	77,7	76,0	81	-0,6	0,88	0,45				71 M
	129,8	123,9	97	0,99	0,00	0,13				125 L
B_u	55,4	53,1	74				0,00	1,00	0,00	75 **

1 - *Pawley* |1967| molécule rigide

2 - *Pawley* molécule non rigide |1970|

3 - *Sanquer* molécule rigide

* *Suzuki* |1968|

** *Bazhulin* |1966|

2.3.2.2 —— Nos résultats

Nous donnons le résultat que nous avons obtenu en utilisant les positions atomiques déterminées par *Cruickshank* |1957| et les coefficients d'interaction que nous avons trouvés être les meilleurs dans l'étude du benzène.

L'ordre des fréquences obtenues est le même que celui obtenu par Pawley.

La conclusion de Pawley concernant les axes de pivotements ne nous semble pas définitive. Nous avons vu que dans le cas du benzène, de légers déplacements des hydrogènes qui améliorent l'accord sur les fréquences, donnent également des vecteurs propres se rapprochant de ceux

observés, c'est-à-dire tels que les intensités des divers termes du spectre Raman polarisé (aa)(bb)(cc) et (ac) pour les librations "symétriques", (ab) et (bc) pour les non-symétriques puissent être calculés par la théorie de Kastler-Rousset.

Notons toutefois qu'aucune mesure d'intensité ne semble avoir mis en évidence de façon nette un écart avec les valeurs calculées en supposant les molécules pivotant autour des axes principaux d'inertie, *Colombo* [1971]. Mais l'expérimentation est rendue délicate par le problème de la taille et l'orientation des monocristaux suffisamment parfaits pour les mesures d'intensité.

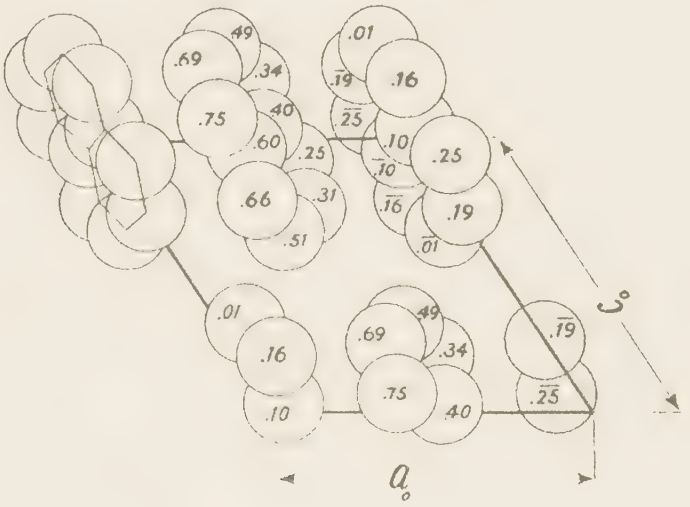


Figure 2.5 - Structure du Naphtalène d'après *Wyckoff* (Vol. 6-2).

2.4 ——— ANTHRACENE

L'anthracène, comme le naphtalène, cristallise dans le groupe $P\ 2_1/a$, avec 2 molécules par maille (fig. 2.6).

Le spectre Raman a été étudié par *Suzuki* |1968|. Un spectre de phonons étendu à toute la zone de Brillouin a été obtenu par *Lutz* |1970|.

Nous avons fait également un calcul de phonon de vecteur d'onde nul, voir tableau 2.10, partant de la structure proposée par *Mason* |1964|, mais en remplaçant la molécule par un modèle de symétrie D_{2h} comme l'a proposé *Williams* |1972|. Remarquons que nous obtenons une inversion entre les axes M et N dans le tableau des vecteurs propres (mouvements antisymétriques), cette inversion n'est pas vérifiée par l'expérience, il semble que cette anomalie des calculs tienne essentiellement aux approximations faites, on imagine mal notamment un mouvement autour de l'axe moyen de la molécule sans déformation. Comme pour le naphtalène, l'ordre expérimental des bandes n'est pas retrouvé pour les fréquences les plus élevées. Notons cependant que lorsqu'on emploie la conformation moléculaire proposée par Mason, si l'accord avec l'expérience est moins bon, l'ordre des fréquences suivant le type de symétrie est convenable. On vérifie donc que l'approximation de la molécule rigide est assez grossière, ce qui correspond au fait que certaines bandes internes ont des fréquences du même ordre de grandeur que celles des bandes externes de plus haute fréquence.

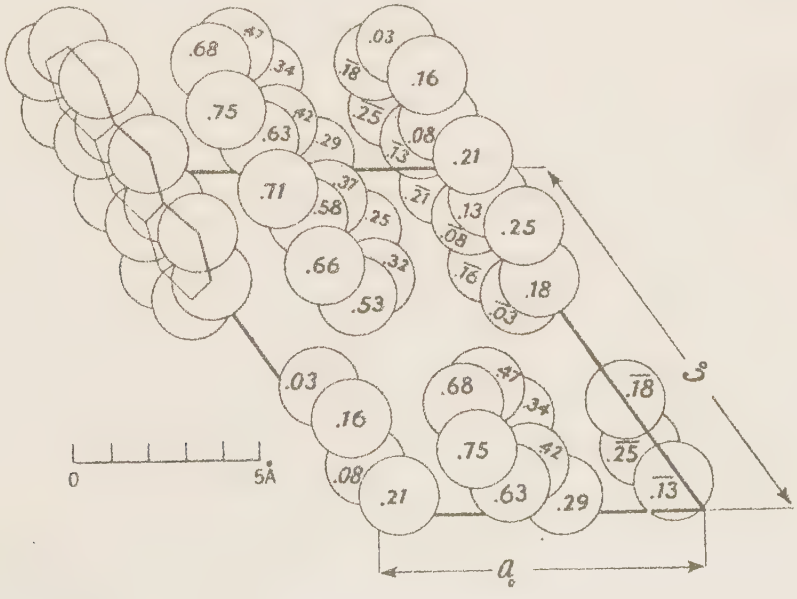


Figure 2.6 - Structure de l'Anthracène d'après *Wyckoff* (Vol. 6-2).

Tableau 2.10 - ANTHRACENE.

Sym	ν_{cal}	Vecteurs propres						ν_{exp}	
		L	M	N	a	b	c	293°K	4°K
A_g	36	0,12	0,18	0,97				39 (N)*	49 (N)*
	88	-0,17	0,97	-0,15				70 (M)	82 (M)
	184	0,97	0,14	-0,15				121 (L)	132 (L)
A_u	46				-0,65	0,0	0,75	42 **	
	105				0,75	0,0	0,65	101	
B_g	25	-0,16	0,87	-0,44				45 (N)	56 (N)
	58	0,00	0,45	0,89				65 (M)	70 (M)
	155	0,98	0,14	-0,07				125 (L)	140 (L)
B_u	64					1,0		65	

* *Suzuki* [1968]

** *Hadni* [1969]

2.5 ——— ETUDE DU PARADICHLOROBENZENE

2.5.1 ——— Travaux antérieurs

Le paradichlorobenzène présente trois phases cristallines distinctes. La phase triclinique est stable au-dessus de 30°8, sa structure a été étudiée par *Housty et Clastre* |1957|. La phase monoclinique stable au-dessous de 30°8 comporte deux molécules par maille, la structure a été déterminée par *Frasson* |1959|.

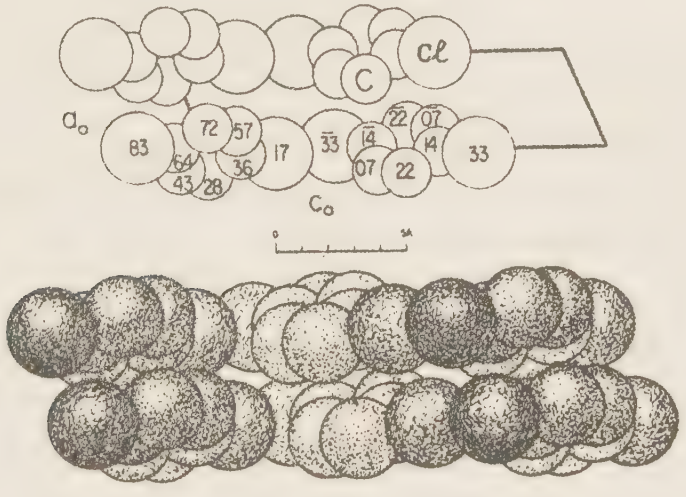


Figure 2.7 - Structure monoclinique du paradichlorobenzène à 290°K.

Ces deux phases sont donc bien connues, la troisième phase, la phase γ est stable à haute pression à la température ambiante, on ne dispose pas de données cristallographiques sur cette troisième phase.

Les spectres Raman du paradichlorobenzène ont été étudiés par *Rousset et Lochet* |1941| puis par *Ray* |1951| et *Ito* |1968|. *Dumas* |1970| a donné récemment le spectre de la phase triclinique et résumé les travaux antérieurs de la phase monoclinique. Des résultats intéressants ont été obtenus par *Ghelfenstein et Zwarc* |1971| sur la phase γ.

Le spectre I.R. a été étudié sur des monocristaux par *Wyncke* |1970|. D'autre part, *Reynolds* |1969| et |1972| et *White* |1972| ont fait la détermination expérimentale des densités d'état des spectres de phonons par diffusion de neutrons.

2.5.2 ——— Nos résultats

Nous avons fait le calcul des spectres de phonons de vecteur d'onde nul, en utilisant les structures proposées par Frasson d'une part, Housty et Clastre d'autre part. Nous avons dû utiliser pour les interactions Cl-Cl des paramètres plus récents donnés par *De Coen* |1967|, le minimum de potentiel étant alors obtenu pour des valeurs très proches des valeurs expérimentales, le calcul reproduit les conclusions de Dumas concernant l'ordre de grandeur des couples de rappel lors de pivotements autour des axes d'inertie. Cependant il y a couplage essentiellement entre les axes L et M, les pivotements autour de la normale à la molécule donnent lieu à des fréquences identiques pour les termes symétriques et antisymétriques, ce qui confirme les observations de Rousset.

Les deux bandes de type A_u sont bien reproduites par le calcul, il n'en est pas de même de la bande du type B_u dont la fréquence calculée est double de la fréquence expérimentale.

Il semble qu'il soit nécessaire d'évoquer ici les déformations de la molécule, déformations abaissant les couples les plus élevés notamment ceux des pivotements autour de M et des couplages L M.

Le calcul du spectre de phonons pour la phase triclinique suggère un type possible de mécanisme de changement de phase. A une certaine température les fréquences de pivotements deviennent très faibles (fréquence B_g du groupe spatial $P\,2_1/a$) conduisant à des répulsions entre molécules, qui s'orientent alors parallèlement les unes aux autres dans un arrangement moins favorable du point de vue énergétique. Les couples de rappel sont plus importants dans la phase triclinique (en contradiction avec l'expérience). Les fréquences calculées sont dans l'ordre inverse des moments d'inertie. Notons que nous avons dû renoncer à utiliser les positions atomiques données par Housty et Clastre à cause de l'imprécision des résultats expérimentaux. Le passage de la structure monoclinique à la structure triclinique ne semble pas être un simple basculement d'une molécule ou deux, il y a une rotation supplémentaire de 15° autour de la normale à la molécule. Il se confirme que la phase monoclinique du paradichlorobenzène ne correspond pas à un empilement optimum des molécules, l'approximation harmonique devenant alors relativement mauvaise.

Tableau 2.9 - PARADICHLOROBENZENE.

Phase	Sym	ν_{cal}	L	M	N	a	b	c	ν_{exp}
$P2_1/a$	A_g	36	0,45	0,89	0,01				61 N *
		71	-0,19	-0,11	0,97				69 M
		102	0,86	0,44	0,22				111 L
	A_u	35				-0,40		0,91	38 **
		57				0,91		0,40	56
	B_g	4	-0,49	0,85	-0,15				36 N
		71	-0,22	0,04	0,97				61 M
		112	0,83	0,52	0,16				119 L
	B_u	45					1,00		26
P T		49	-0,07	-0,52	0,84				44 N
		82	0,52	0,69	0,48				57 M
		126	0,84	-0,48	-0,22				82 L

* Dumas [1971]

** Wyncke [1970]

3 | ETUDE DU DURENE ET DE SES DERIVES

Nous nous sommes intéressé au durène et à ses dérivés pour différentes raisons.

Les composés ont été étudiés au Laboratoire par différentes méthodes physiques :

- études diélectriques de *Balcou* |1970|
- R.M.N. de *Eveno* |1966|
- R.X. de *Charbonneau* |1968|.

L'existence de réorientations dans le chlorodurène avait été notamment mise en évidence, le bromodurène présentant deux phases dont une désordonnée, l'iododurène cristallisant de façon ordonnée et ne présentant pas de réorientation, de même que le durène. L'hexaméthylbenzène présente l'intérêt de cristalliser dans le système P $\bar{1}$ avec une seule molécule par maille, donc de fournir un spectre particulièrement simple. Il a par contre la particularité de présenter des mouvements de réorientation moléculaire, comme le benzène.

3.1 ——— DURENE

3.1.1 ——— Structure et principales études antérieures de spectroscopie

La structure du durène est connue depuis longtemps, *Robertson* |1933| P $2_1/a$, Z = 2. Cependant, par la suite, cette structure n'a donné lieu à aucun raffinement, la position des hydrogènes est notamment hypothétique. Cependant, le durène présente une particularité de structure qui le

rend assez différent du naphtalène, l'axe moyen de la molécule est perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$, les 2 molécules de la maille étant dans des plans presque perpendiculaires. Cette structure entraine des propriétés physiques notablement différentes de celles du naphtalène. La dispersion optique est faible *Winchell* |1954|.

Le tableau 3.1 et les figures 3.1 ci-dessous résument les données structurales connues.

Tableau 3.1 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AU DURENE.

Paramètres : a = 11,57 Å c = 7,03 Å
b = 5,77 β = 113°3'

Volume de la maille : V = 430 Å^3

Groupe spatial : P $2_1/a$

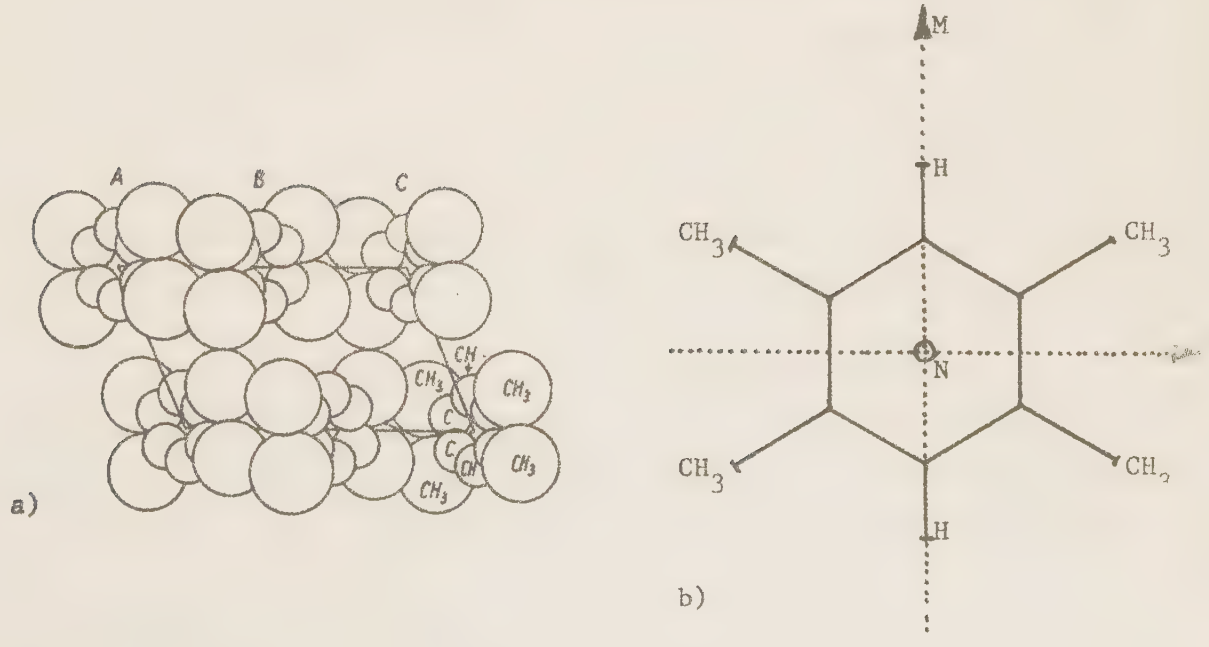
Nombre de molécules dans la maille : Z = 2

Matrice de position dans abc* : *Robertson* |1933|

0,6547	0,75011	0,09584
-0,11840	-0,02094	-0,99275
0,75121	-0,6567	0,07576

Modèle moléculaire (D_{2h}) :

C_1	0,000	1,3950	0,0000
C_2	1,2081	0,6975	0,0000
H	0,000	2,3950	0,0000
CH_3	2,5435	1,4685	0,0000



Figures 3.1 - a) Structure du durène - b) axes moléculaires.

Bien qu'il soit relativement facile d'obtenir des monocristaux, le spectre Raman n'avait été étudié que pour des poudres, *Korshunov* |1950| ; *Ito* |1968|, le spectre I.R. de basse fréquence a été étudié par *Wyncke* |1970|. Les fréquences de phonons peuvent s'obtenir également par l'étude de la structure fine des spectres de fluorescence *Sponer et Kanda* |1964|.

Les spectres de vibrations internes ont été étudiés en infra-rouge sur monocristaux et interprétés par *Le Calvé et Alt.* |1966|, qui ont modifié certaines attributions faites précédemment par *Kovner* |1956| à partir des spectres Raman.

3.1.2 —— Etude expérimentale des vibrations "externes" du durène

3.1.2.1 —— Conditions expérimentales

Les cubes de durène sont taillés suivant les axes abc*.

Les spectres Raman polarisés ont été obtenus à la température ambiante et à diverses températures entre l'ambiante et la température de l'azote liquide. Quelques précautions sont nécessaires, le cristal étant très volatil. Une légère couche de graisse à vide le protège lors d'études prolongées à basse température. Le bon état du cristal est vérifié par la polarisation des bandes Raman, la moindre faille du cristal entrainant une dépolarisation de la lumière émise et une forte réflexion de l'excitatrice.

3.1.2.2 —— Interprétation des résultats expérimentaux dans le cadre de la théorie de Kastler et Rousset

On s'attend à 6 fréquences Raman dont 3 de type A_g et 3 de type B_g. Les spectres obtenus montrent que les deux types de vibrations ont en fait la même fréquence. Les données numériques relatives à la molécule sont réunies dans le tableau 3.2 ci-après.

Tableau 3.2 -

Moments d'inertie par rapport au centre de gravité :

$I_L = 371 \qquad I_M = 773 \qquad I_N = 1103$

Tenseurs de Kastler-Rousset (abc*)

L

$$\begin{vmatrix} 0,03 & 0,00 & 0,56 \\ & 0,00 & 0,42 \\ & & 0,02 \end{vmatrix}$$

M

$$\begin{vmatrix} 0,96 & 0,01 & 0,01 \\ & 0,97 & 0,00 \\ & & 0,00 \end{vmatrix}$$

N

$$\begin{vmatrix} 0,02 & 0,00 & 0,40 \\ & 0,09 & 0,58 \\ & & 0,03 \end{vmatrix}$$

Polarisabilités principales de la molécule en 10^{-31} m^3

$\alpha_L = 219 \qquad \alpha_M = 212 \qquad \alpha_N = 148$

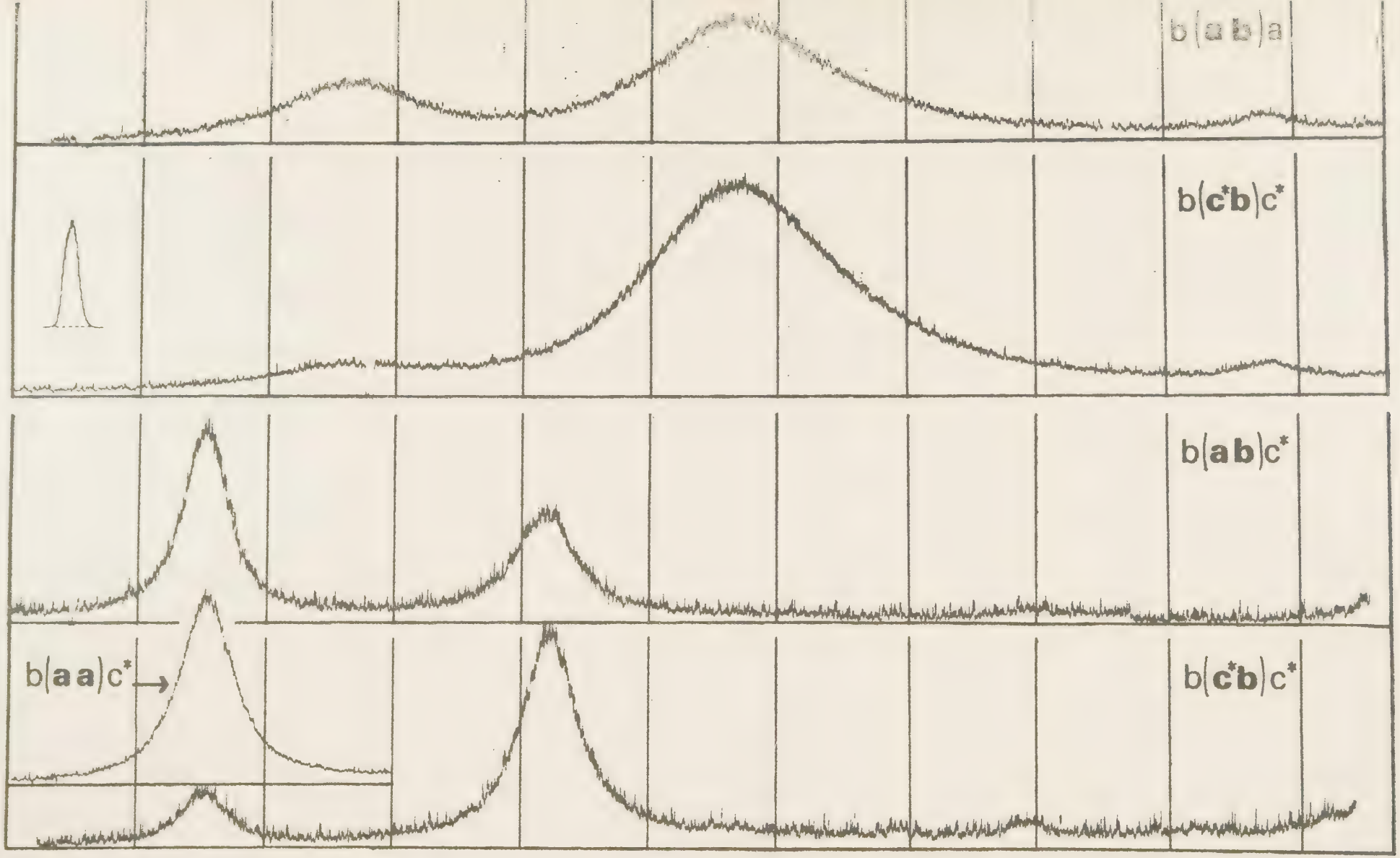
Si l'on attribue les bandes suivant la théorie de Kastler-Rousset, on voit que les pivotements autour de N, normale au plan de la molécule (fig. 3.1) doivent être très peu intenses ("raies" à 30 cm^{-1} à la température ambiante), car l'intensité de ces raies est proportionnelle à $(\alpha_M - \alpha_N)^2$ qui est très faible, de l'ordre de $0,49.10^{-60}$ m^3, alors que les deux autres termes ont des intensités proportionnelles à environ 41.10^{-60} m^3 donc 100 fois plus grandes.

Néanmoins nous avons pu mettre en évidence les librations autour de N dans les deux spectres où l'on peut prévoir que leur contribution est importante : soit (ab) et (c*b) tous deux de symétrie B_g (voir figures 3.2), elles se situent à 32 cm^{-1} à 290°K et à 50 cm^{-1} à 95°K.

Les librations suivant L ne donneraient que deux termes importants : l'un (ac) de symétrie A_g et l'autre (bc*) de symétrie B_g. On observe bien deux "raies" intenses sur les spectres à 72 cm^{-1} pour 290°K et à 87 cm^{-1} pour 95°K (figures 3.2 et 3.3).

Quant aux librations suivant M elles donneraient deux termes intenses (aa) et (bb) tous deux de symétrie A_g, qui apparaissent à 108 cm^{-1} pour 290°K (figure 3.3) et à 116 cm^{-1} pour 95°K (figure 3.2).

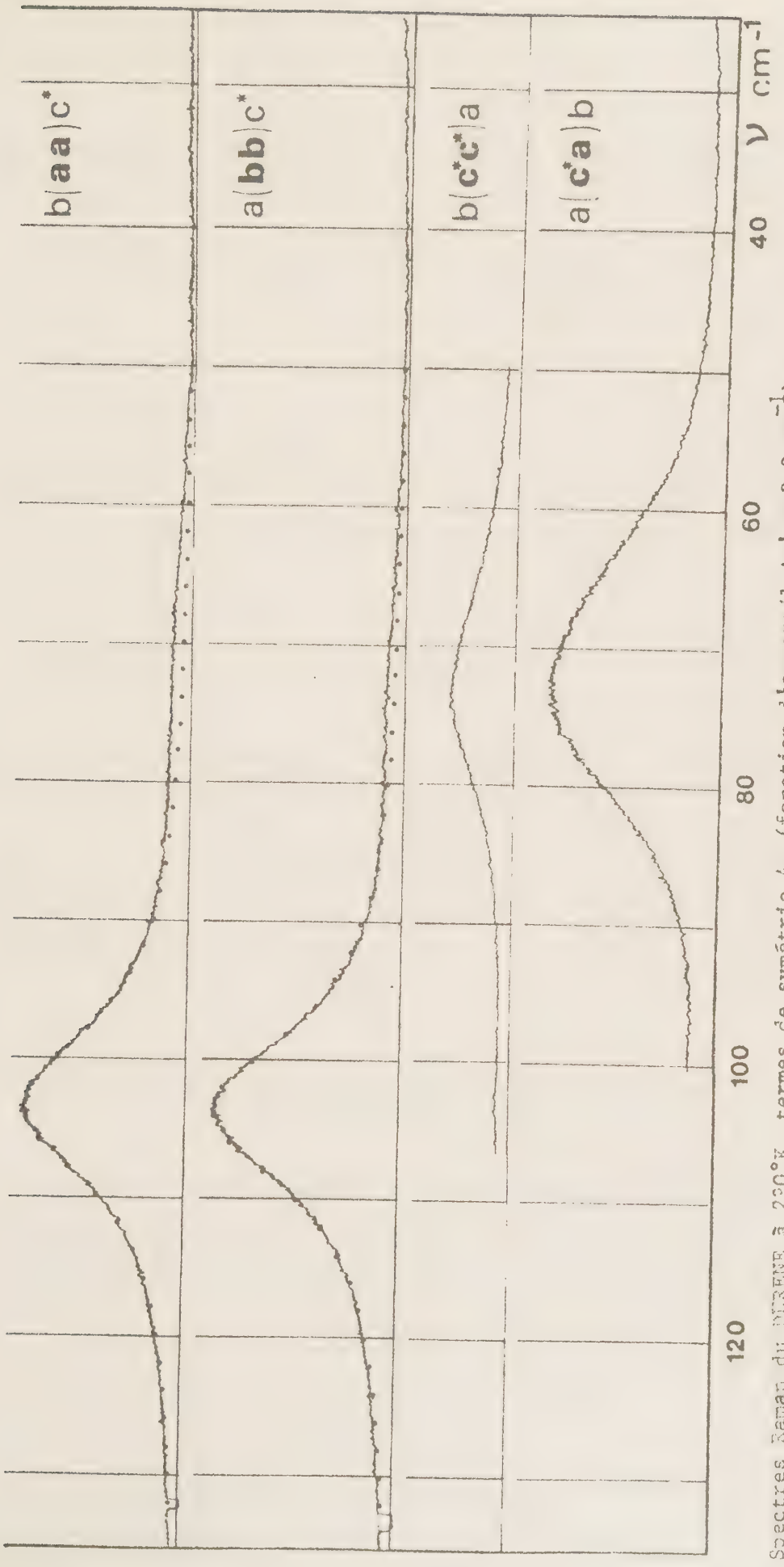
Ces attributions ne correspondent pas à l'ordre inverse des moments d'inertie suivant M, L et N. Le champ cristallin présente manifestement



Spectres Raman du DURENE : 3a et 3b | termes de symétrie B_g à 290°K : ($\Delta\sigma' \simeq 2{,}2$ cm^{-1})
b(ab)a est multiplié par 2 et
b(c*b)c* par 1,6 par rapport aux spectres A_g.

3c,d et e | Spectres Raman du DURENE obtenus à 80°K.

Figure 3.2



Spectres Raman du DURENE à 290°K, termes de symétrie A_g (fonction d'appareil $\Delta\sigma' \simeq 2{,}2\ cm^{-1}$)
• points calculés avec (ω), $\phi(\omega)$ et $\gamma = 10\ cm^{-1}$.

Figure 3.3

une très forte anisotropie. On sait que l'on admet généralement que ceci n'est possible que pour des molécules très polaires. Voici donc un cas précis où cette règle empirique n'est pas vérifiée.

Sur la figure 3.4, nous donnons, en fonction de la température, la variation de la largeur à mi-hauteur des deux "raies" Raman les plus intenses. Elle varie pratiquement linéairement de 90 à 300°K et non exponentiellement comme certains auteurs ont cru l'observer avec d'autres cristaux aromatiques, *Bazhulin* |1966|, *Colombo* |1967|.

A cause de l'indétermination dans la mesure de la température du cristal, nous ne pensons pouvoir faire l'extrapolation jusqu'à 0°K et en tirer des conclusions sur la largeur au voisinage de 0°K.

Le fait qu'à 290°K la "raie" à 72 cm^{-1} soit plus large que celle à 103 cm^{-1} laisse présager que le couple de rappel correspondant à cette dernière soit particulièrement important.

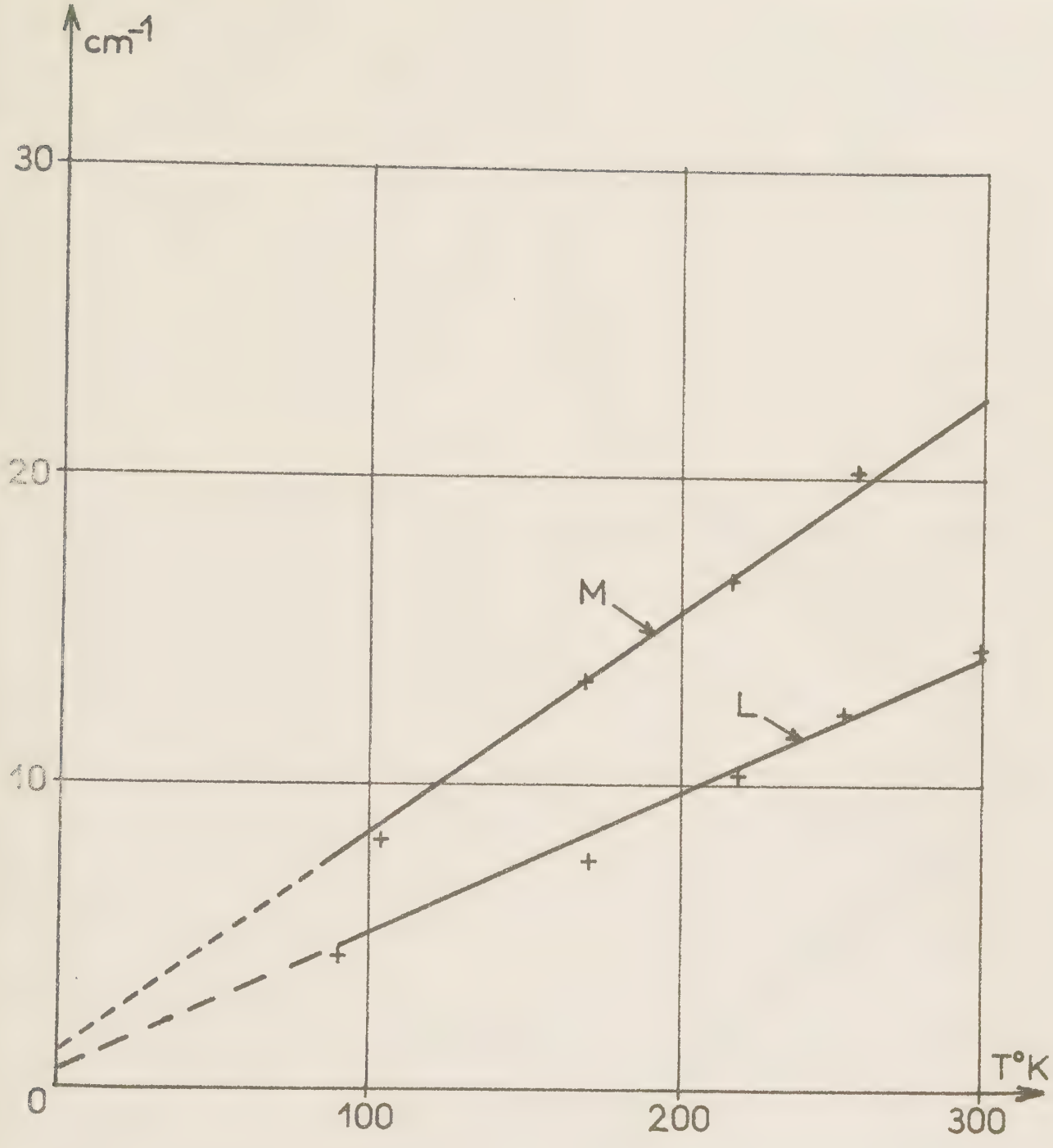
Sur les spectres du durène les trois "raies" observables sont nettement séparées bien que très larges, ceci nous a incité à faire une étude de la forme de ces raies.

Si l'on admet que ce sont des "collisions faibles" qui sont la cause de l'amortissement, on peut s'attendre à ce que les raies aient une forme de Lorentz. Mais comme leur largeur est du même ordre de grandeur que la fréquence du maximum, il faut utiliser la formule de Lorentz complète sans approximation voir *Van Vleck* |1945|, comme nous la proposions chapitre 1.4.2.1. En posant $\gamma = \tau^{-1}$, cette formule s'écrit, en fonction de la pulsation ω et de la pulsation Ω au maximum :

$$L(\omega) = \frac{\gamma\omega^2}{\left|(\omega^2-\Omega^2)^2 + 2\gamma^2(\omega^2+\Omega^2) + \gamma^4\right|}$$

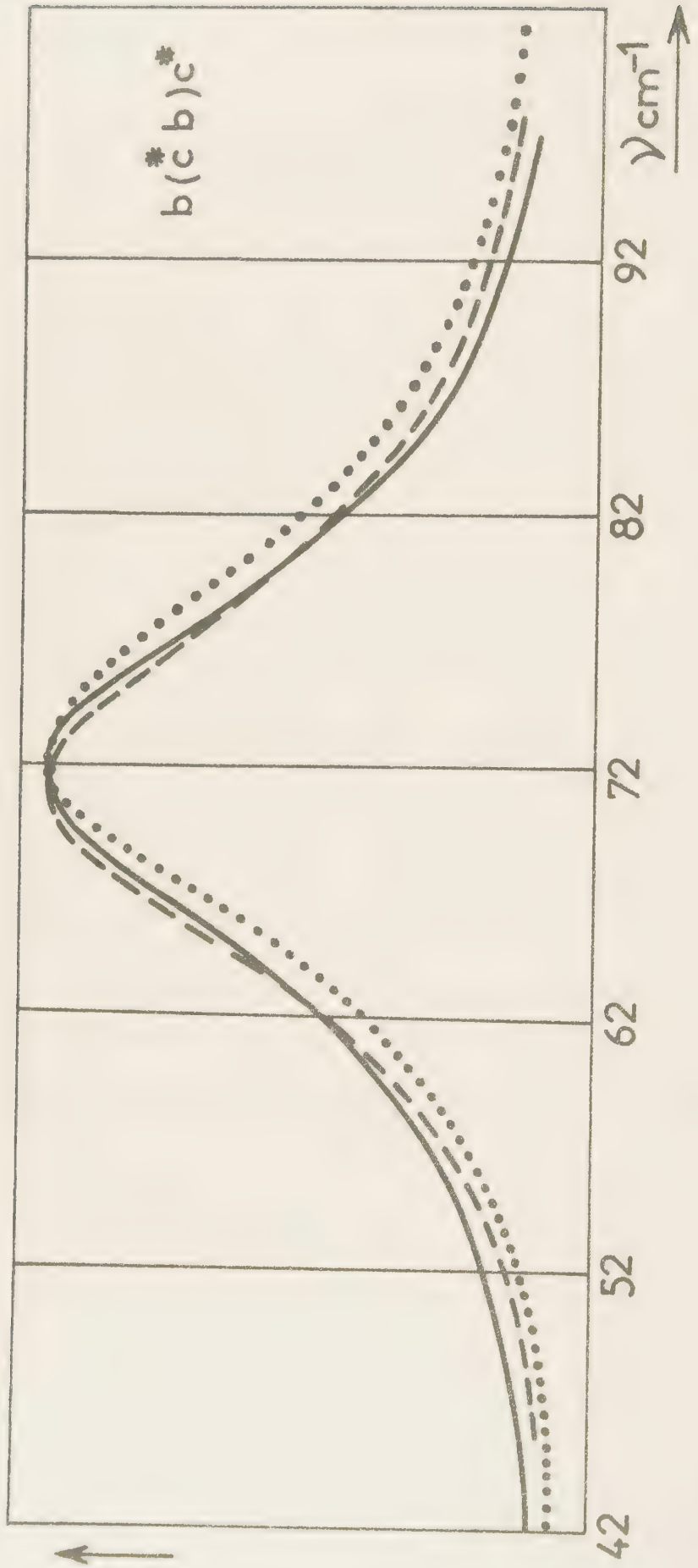
Cette courbe est dissymétrique mais ne correspond pas à l'expérience (figure 3.5). Par contre, si l'on tient compte que la population des phonons mis en évidence par effet Raman varie suivant la statistique de Bose, donc comme :

$$\phi(\omega) = \left|\exp\frac{\hbar\omega}{kT} - 1\right|^{-1}$$



DURENE - Largeur des bandes Raman en fonction de la température.

Figure 3.4



Analyse du terme b(c*b)c*

——— courbe expérimentale et courbe calculée $\Phi_0 \mathcal{L}$.

..... courbe de Lorentz $\mathcal{L}$ $\gamma/2 = 9{,}5\ cm^{-1}$, $\Omega = 72\ cm^{-1}$.

------ courbe $\mathcal{L}$ décalée de 3 cm^{-1} (maximum 69 cm^{-1}).

Figure 3.5

on obtient, avec la courbe $|L(\omega)\ \phi(\omega)|$, un excellent accord avec l'expérience (voir figures 3.3 et 3.5). Néanmoins, nous ne proposerons pas de conclusion définitive : nous ne connaissons pas la variation de la densité d'états des spectres de phonons pour l'ensemble de la zone de Brillouin, donc pour des fréquences de vecteur d'onde k proches de zéro qui peuvent intervenir pour une certaine part dans la diffusion Raman. *Sanquer* |1972|

3.1.3 ——— Détermination du potentiel cristallin du durène

Les calculs ont été conduits en employant les paramètres de P. de Santis, mais un problème se posait dès le départ : comment limiter la zone d'influence de la molécule en interaction. La figure 3.6 indique que le potentiel varie rapidement pour des distances r allant jusqu'à 10 Å environ, nous avons choisi 15 Å pour limite dans ce cas. D'autre part, des essais de calculs de fréquence ont montré que bien qu'il y ait une variation de la valeur totale du potentiel, les fréquences obtenues sont très voisines, que la limite soit 10, 15 ou 20 Å.

Les figures 3.7 et 3.8 donnent les variations du potentiel vues par une molécule en fonction de son écart par rapport à la position d'équilibre déterminée aux rayons X. Cette position correspond aussi à la position d'équilibre d'après notre calcul de potentiel, sauf pour la libration autour de N où il y a un écart de près de 4 degrés.

3.1.4 ——— Détermination des fréquences de phonons à partir du potentiel calculé

Sur le tableau 3.3 sont rassemblés les résultats des fréquences déterminées à partir du potentiel du § 3.1.3. L'ordre des fréquences obtenu respecte parfaitement l'ordre expérimental, mais toutes les valeurs obtenues sont plus grandes que les baleurs observées. Comme l'a montré le calcul dans le cas du benzène, on pourrait améliorer l'accord en diminuant la longueur de la liaison C-H. Ce travail aurait été en partie gratuit par suite de la méconnaissance des positions respectives des CH_3

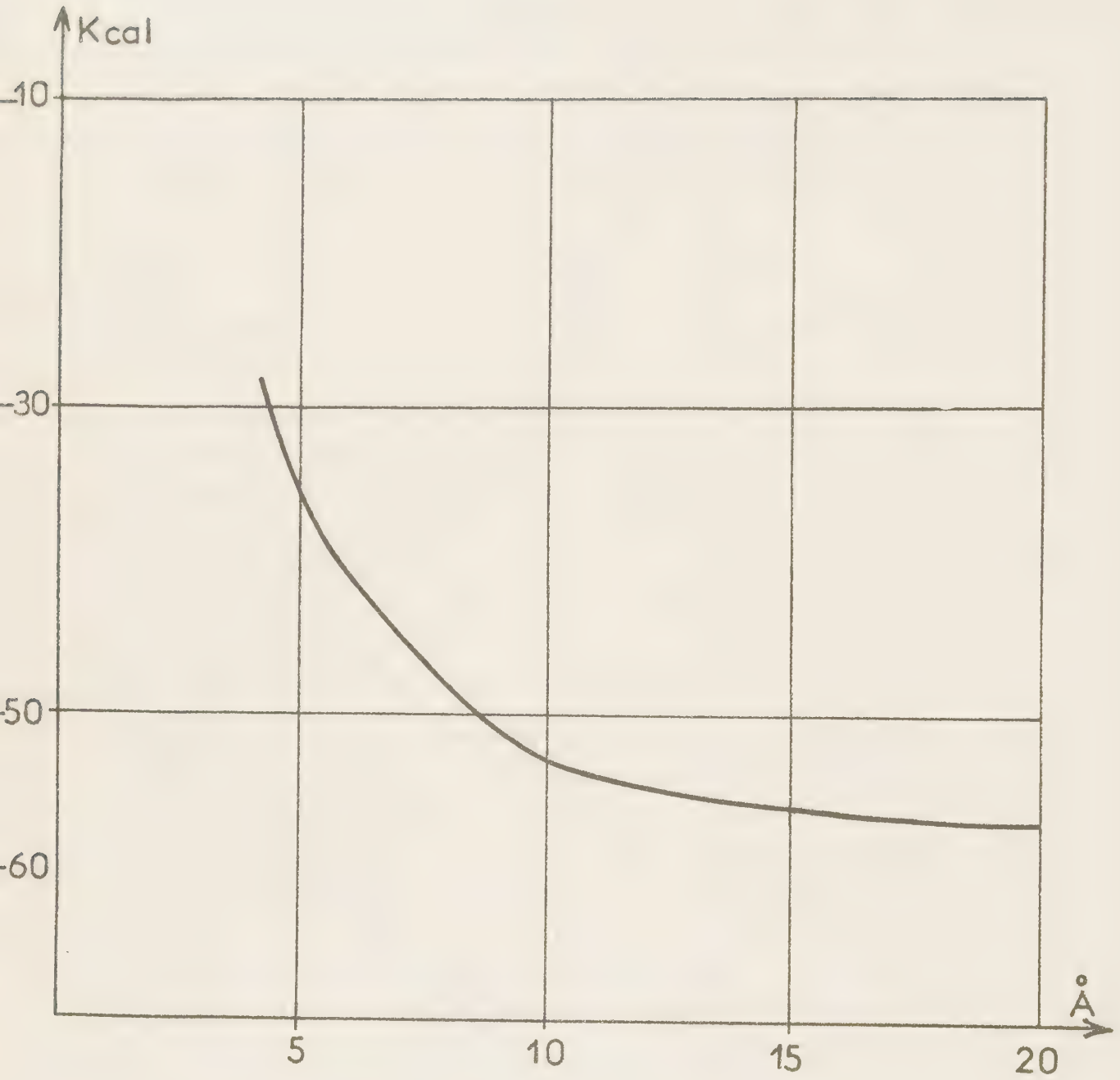


Figure 3.6 - DURENE - Variation du potentiel en fonction du rayon de la sphère d'influence.

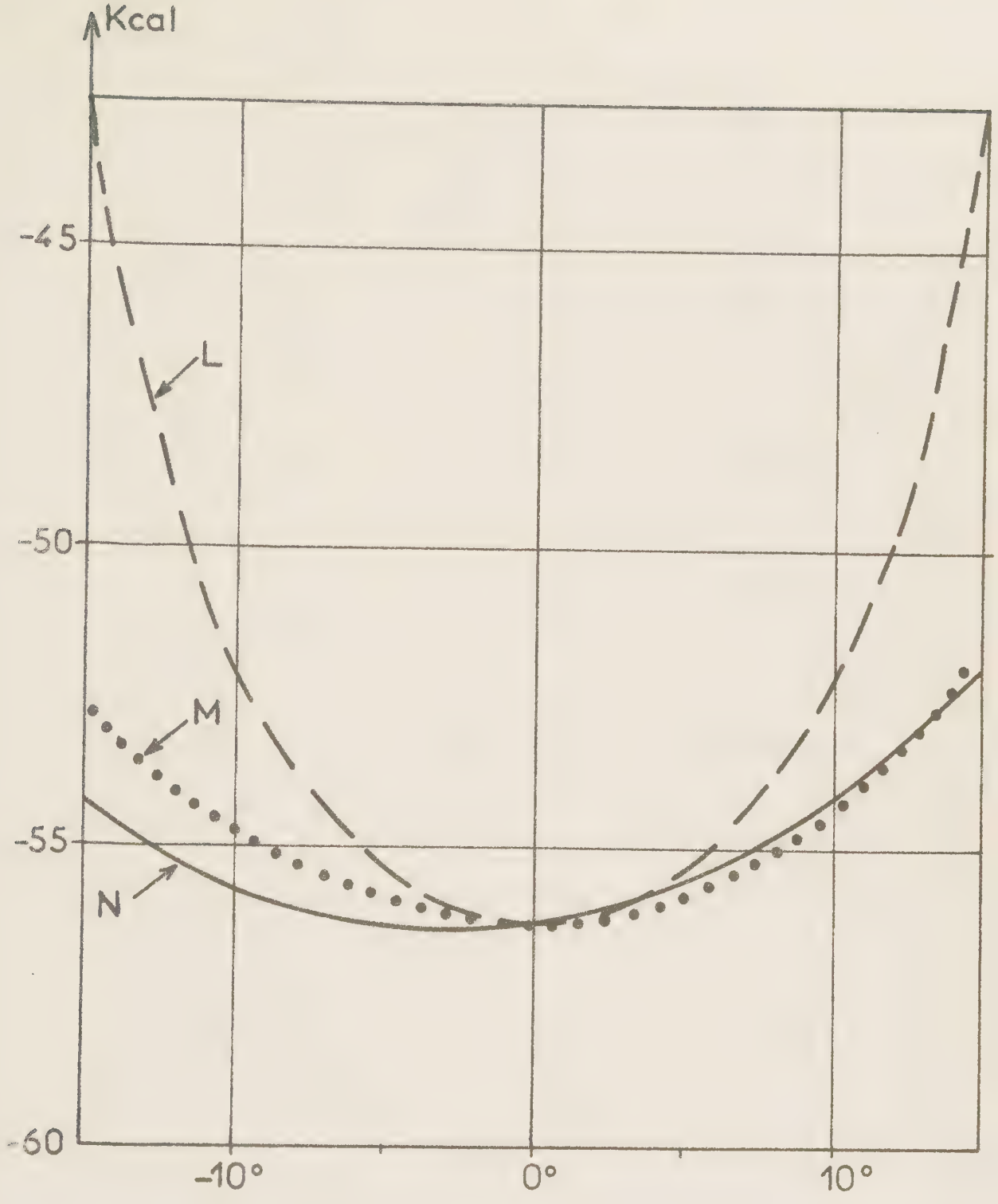


Figure 3.7 - DURENE - Variation du potentiel avec l'angle de rotation.

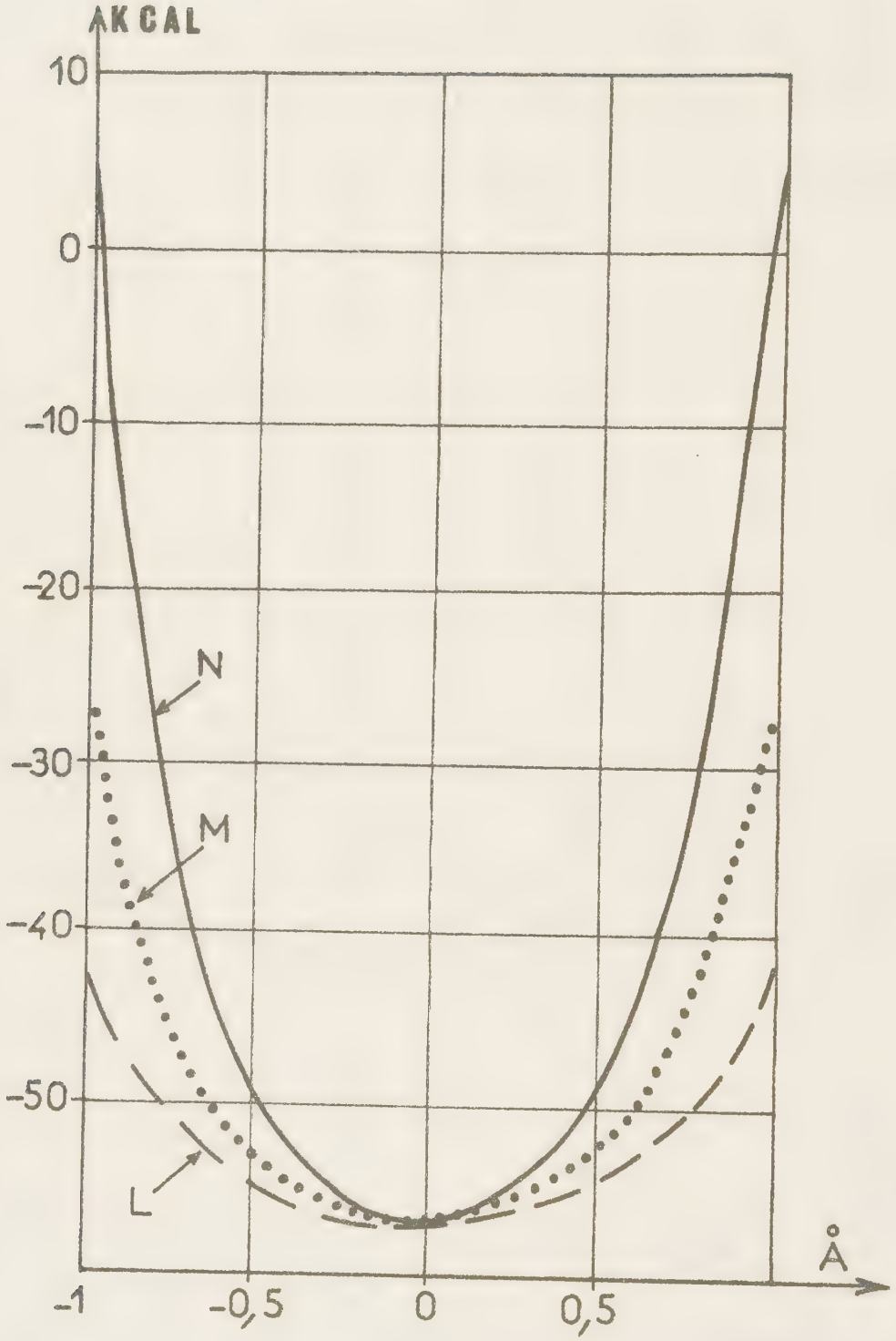


Figure 3.8 - DURENE - Variation du potentiel en fonction de l'écart à la position d'équilibre.

Tableau 3.3 - DURENE

Sym	ν_{cal}	Vecteurs propres						ν_{exp}	
		L	M	N	a	b	c	290°K	77°K
A_g	49	-0,12	-0,02	0,99				32	50
	103	0,98	0,14	0,13				72	87
	138	-0,15	0,98	0,00				103	116
B_g	imag.	0,45	0,00	0,89				32	50
	97	0,89	-0,04	-0,45				72	87
	140	0,03	0,99	-0,20				103	116
A_u	57				-0,43	0,00	0,89	45	37
	78				0,89	0,00	0,43	74	68
B_u	98				0,00	1,00	0,00	70	65

d'après une étude de diffraction neutronique*. Un autre résultat prête à discussion, la plus basse des fréquences de symétrie B_g est trouvée imaginaire. Ce résultat est sans doute une conséquence d'une mauvaise définition de la position des atomes de la molécule qui donne une valeur trop importante au terme de couplage M, N. Les autres caractéristiques du spectre expérimental sont cependant conservées, notamment la très faible différence entre spectres de type A_g et B_g et l'ordre des axes de pivotements.

Nous terminerons en indiquant les valeurs des couples de rappel calculés pour les librations de symétrie A_g autour de chacun des trois axes L, M et N et en les comparant à ceux obtenus pour le naphtalène (rappelons que dans les deux cas les moments d'inertie sont classés dans l'ordre $I_L < I_M < I_N$). Ces couples sont donnés en kcal/mole^{-1}, degrés^{-2}.

Axe de libration	L	M	N
Naphtalène	0,56	1,08	0,54
Durène	0,62	2,29	0,44

On voit que le couple de rappel pour les librations autour de M est nettement plus important que pour les deux autres mouvements, dans le cas du durène il est plus de cinq fois plus grand que pour le mouvement autour de N qui lui se fait à très basse fréquence.

* *Une telle étude est en cours par J.J. Rush et alt. au National Bureau of Standards à Washington.*

3.2 ——— ETUDE DE L'HEXAMETHYLBENZENE

3.2.1 ——— Structure et études antérieures

On sait qu'il existe trois phases de l'hexaméthylbenzène, une phase haute température, orthorhombique (I), la phase à la température ambiante est triclinique (II). La structure de la phase basse température est inconnue (III).

Seule la phase II est connue du point de vue structural, *Brockway* |1939|, structure à une seule molécule par maille précisée par *Hamilton* |1969| dans une étude de diffraction neutronique à 130°K et à 298°K. Le tableau 3.4 ci-dessous résume les données correspondantes.

Tableau 3.4 -

- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES :

Paramètres : a = 8,920 Å α = 44°450'
b = 8,860 β = 111°711'
c = 5,300 γ = 119°506'

Nombre de molécules dans la maille : (triclinique) Z = 1

Matrice de position dans (abc*) :

0,35462	0,93498	-0,00733
-0,93483	0,35470	0,01696
0,01846	0,00084	0,99983

Modèle moléculaire C_{3h} :

C_1	1,3950	0,0	0,0
C_2	2,9370	0,0	0,0
C_3	0,6975	1,2081	0,0
C_4	1,4785	2,5435	0,0
H_1	3,2703	0,0000	0,9428
H_2	3,2703	0,8164	-0,4714
H_3	3,2703	-0,08164	-0,4714
H_4	1,6351	2,8321	-0,9428
H_5	2,3421	2,4239	0,4714
H_6	0,9280	3,2403	0,4714

Le spectre Raman d'un cristal a été étudié par *Raskin* |1939|. Des spectres de poudres ont également été publiés par *Dumas* |1970| *et Nevzorov* |1971|, le spectre de phosphorescence par *Sponer et Kanda* |1964

La structure triclinique de l'hexaméthylbenzène, avec une molécule par maille, fait que les seuls mouvements "externes" actifs en Raman sont des pivotements autour de trois axes liés à la molécule, tandis qu'en infra-rouge lointain le cristal devra être parfaitement transparent.

Les résultats expérimentaux concordent avec ces prévisions. Seulement en Raman, on n'a jusqu'à présent observé que deux "raies", ceci s'explique par le fait qu'un pivotement de la molécule dans son plan autour de N ne fait intervenir que des différences de polarisabilité extrêmement faibles.

3.2.2 ——— Calcul du potentiel et des fréquences de phonons

Nous avons conduit les calculs en employant deux modèles, l'un est dérivé de la structure donnée par *Brockway* |[1939]|, attribuant aux groupes CH_3 un paramètre global, l'autre dérivé d'un modèle proposé par *Hamilton* |[1969]| et assignant une position à chaque hydrogène du groupe CH_3 (modèle "complet"). Les résultats sont donnés, tableau 3.5, et comparés à ceux de Sponer (ν^1_{exp}) et de Dumas (ν^2_{exp}).

Tableau 3.5 - HEXAMETHYLBENZENE.

Modèle Global				Modèle Complet						
ν_{cal}	Vecteurs propres			ν_{cal}	Vecteurs propres			ν^1_{exp}	ν^2_{exp}	
	L	M	N		L	M	N	4°K	300°K	120°K
40	0,74	-0,31	-0,58	47	0,55	-0,45	0,69	49	-	-
58	0,50	-0,30	0,81	65	-0,68	0,21	0,69	67	53	58
180	0,43	0,89	0,06	146	0,46	0,86	0,19	118	114	120

La fréquence supérieure est trop élevée même pour le modèle complet. Ceci peut être dû à une déformation importante de la molécule au cours des mouvements (torsion des CH_3 observée à 121 cm^{-1} à l'aide des neutrons *Hamilton* |[1969]|).

D'après le calcul de vecteurs propres, cette fréquence correspond à un pivotement autour d'un axe situé dans le plan de la molécule. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour le durène, l'iododurène et le chlorodurène.

Notre calcul prévoit également l'observation des trois raies basse fréquence à des positions qui sont confirmées par les spectres de fluorescence de Sponer et Kanda. Cependant, le calcul montre que ces pivotements devraient être tous visibles en spectroscopie Raman car aucun n'a lieu autour de la normale au plan moléculaire. Ce résultat, prévisible dans le cadre de l'approximation des molécules rigides, pourrait être modifié si l'on tient compte des rotations possibles des CH_3.

Dans l'approximation des molécules rigides on prévoit cependant la possibilité de réorientation quoique les valeurs calculées pour les barrières de potentiel soient différentes : 7,6 kcal/mole, modèle global, 2,4 kcal/mole, modèle où l'on tient compte des atomes d'hydrogène séparément, la meilleure valeur expérimentale étant de 3,6 kcal/mole *Anderson* |1966|. La valeur trop basse obtenue avec le modèle complet s'expliquerait par la valeur trop faible supposée pour la liaison C-H (1,00 Å)(analogie avec l'étude du benzène).

3.3 ——— ETUDE DE L'IODODURENE

3.3.1 ——— Structure et données antérieures

L'iododurène est orthorhombique, groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$. Nous avions, au début, déduit sa structure de l'étude de *Charbonneau* [1965] sur le bromodurène. La nécessité de mieux connaître les paramètres nous a obligé à faire une détermination séparée de la structure aux rayons X, en collaboration avec *Delugeard (à paraître)*. Cependant la présence de l'atome d'iode n'a pas permis d'obtenir avec une grande précision (à 0,1Å environ) la position de certains atomes de carbone. Nous avons en conséquence choisi de prendre le cycle symétrique le plus voisin des valeurs obtenues lors du raffinement des intensités X. Elles sont données dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 -

- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES :

Paramètres : a = 14,619 Å
b = 5,430
c = 12,062

Volume de la maille : 956 $Å^3$

Groupe spatial : $P\,2_1 2_1 2_1$

Nombre de molécules dans la maille : Z = 4

Matrice de position dans (abc) :

0,82019	-0,01295	0,57194
-0,36976	0,75086	0,54725
-0,43653	-0,66033	0,61107

Cotes de l'iode : x = 3,3469 Å y = 0,2959 Å z = -2,3026 Å.

3.3.2 ——— Etude expérimentale des spectres Raman et infra-rouge

Nous avons indiqué que nous avions dû purifier l'iododurène par fusion de zone pour obtenir des monocristaux par la méthode de Bridgman. Le fait que la structure soit orthorhombique facilite l'étude optique pour le choix des axes principaux de l'ellipsoïde des indices qui correspondent à $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Par contre, des clivages faciles suivant des

directions diagonales ont rendu la taille délicate. L'étude spectroscopique est facilitée par une dureté relative du cristal et une moins grande volatilité que pour tous les cristaux précédemment étudiés.

Les spectres Raman polarisés sont présentés en détail sur les figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12, à la température de 290°K. Les spectres infra-rouge à 290°K (traits pleins) et à 90°K (en pointillés) sont donnés sur la figure 3.13. On remarquera que le déplacement relatif des bandes est important. Un schéma récapitulatif rassemble tous les résultats précédents sur la figure 3.14.

Cette figure montre que les règles de sélection sont parfaitement observées et que la correspondance entre Raman et infra-rouge, pour les spectres de symétrie B_1, B_2 et B_3, est excellente.

3.3.3 —— Interprétation des données spectroscopiques dans le cadre de la théorie de Kastler et Rousset

Nous avons appelé L l'axe passant par la liaison C-I, N l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, M est l'axe perpendiculaire aux deux précédents. Toutes les données numériques nécessaires à l'interprétation des spectres précédents, dans le cadre de la théorie de Kastler et Rousset, sont données dans le tableau 3.7 ci-après, les polarisabilités ont été calculées à partir des données de *Denbigh* |1940| ou de *Stuart* |1955|.

La maille comportant 4 molécules, d'après la théorie des groupes, on s'attend à trouver 21 vibrations externes, toutes actives en spectroscopie Raman, les mouvements se classant suivant les types $6A + 5B_1 + 5B_2 + 5B_3$ du groupe D_2. En infra-rouge, seulement 15 raies sont en principe actives, les raies de type A étant inactives.

Une comparaison des spectres expérimentaux I.R. et Raman et l'étude des polarisations des raies ont permis de proposer une attribution pour toutes les raies observées *Meinnel* |1969|. Notons que, comme dans le cas du durène, des raies de symétrie différente ont parfois la même fréquence.

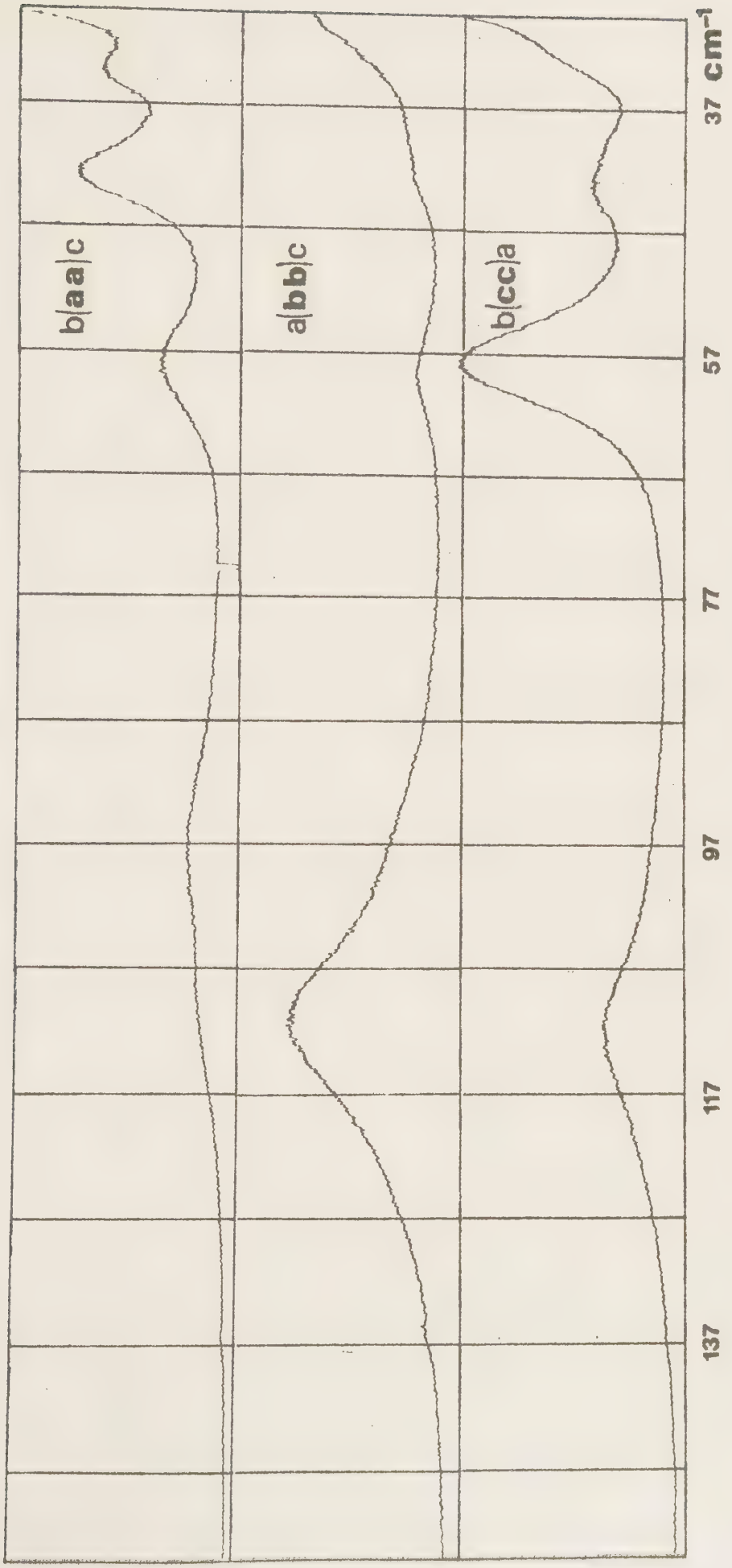


Figure 3.9 - Spectres Raman de l'IODODURENE à 290°K : termes de symétrie A du groupe D_2
Fonction d'appareil $\Delta\sigma' \simeq 2,2\ cm^{-1}$.

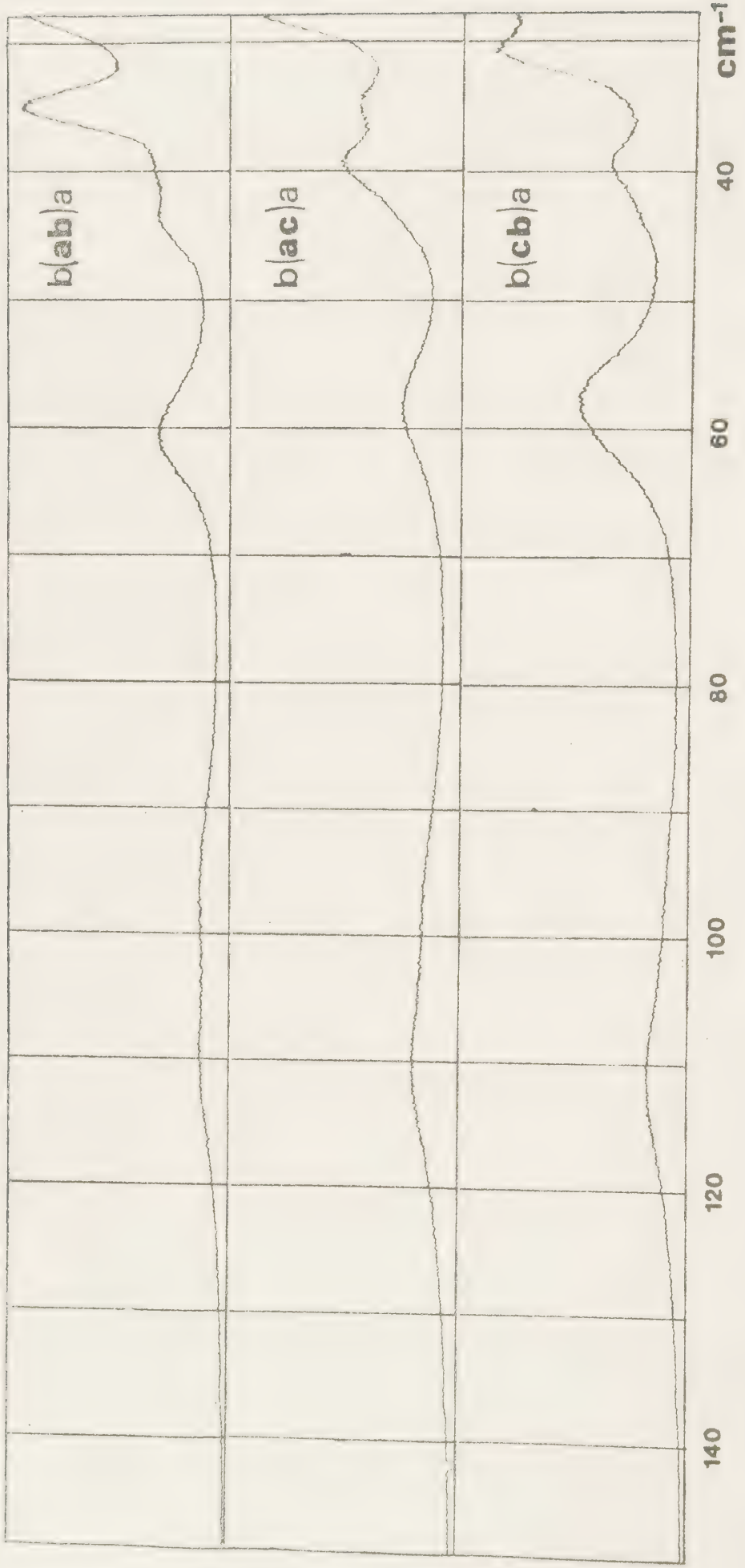


Figure 3.10 - Spectres Raman de l'IODODURENE à 290°K : termes de symétrie B_3, B_2 et B_1 du groupe D_2
Fonction d'appareil $\Delta\sigma' \simeq 2,2\ cm^{-1}$.

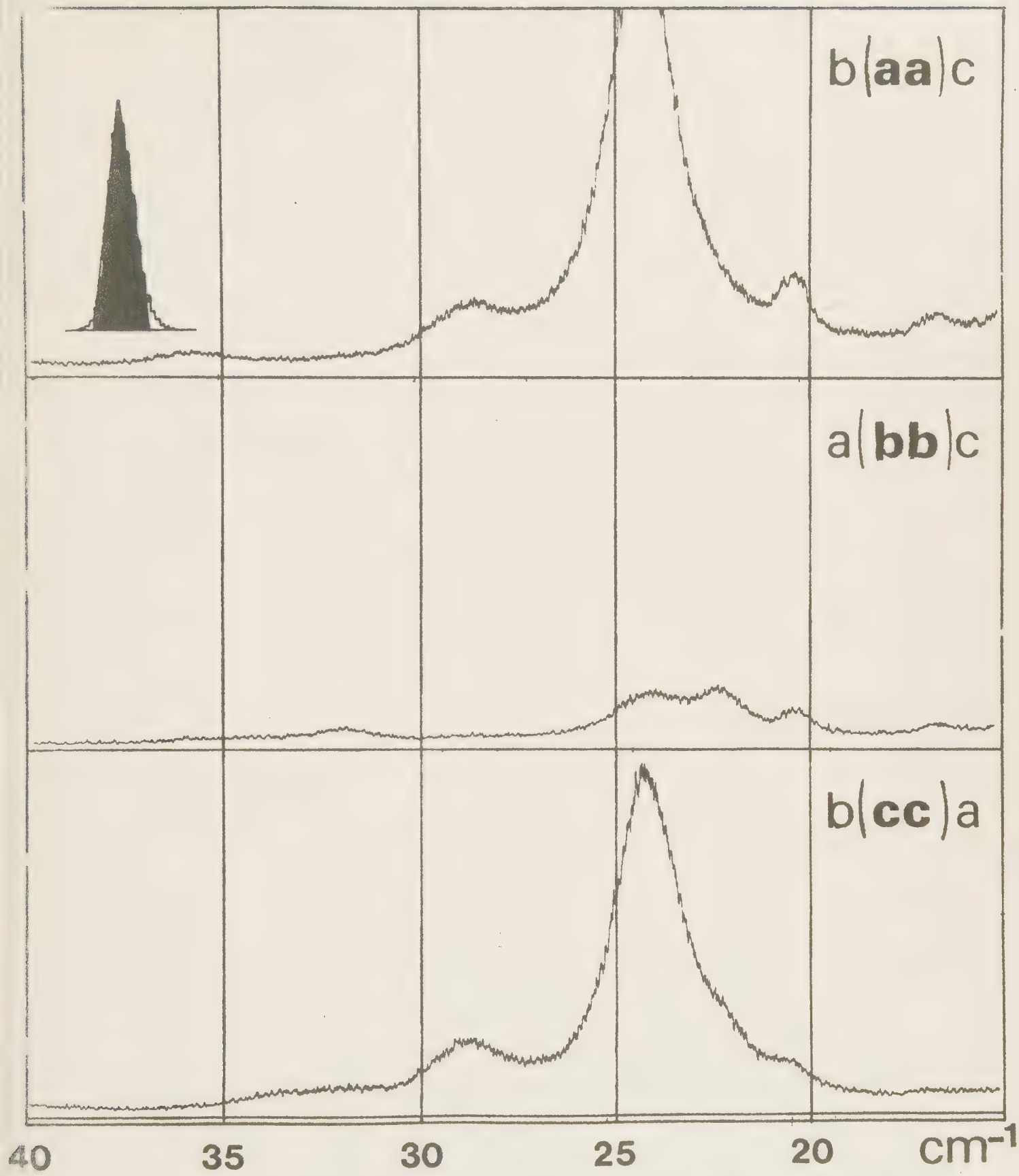


Figure 3.11 - Spectres Raman de l'IODODURENE à 290°K : termes de symétrie A du groupe D_2

Fonction d'appareil $\Delta\sigma' \simeq 0{,}73\ cm^{-1}$.

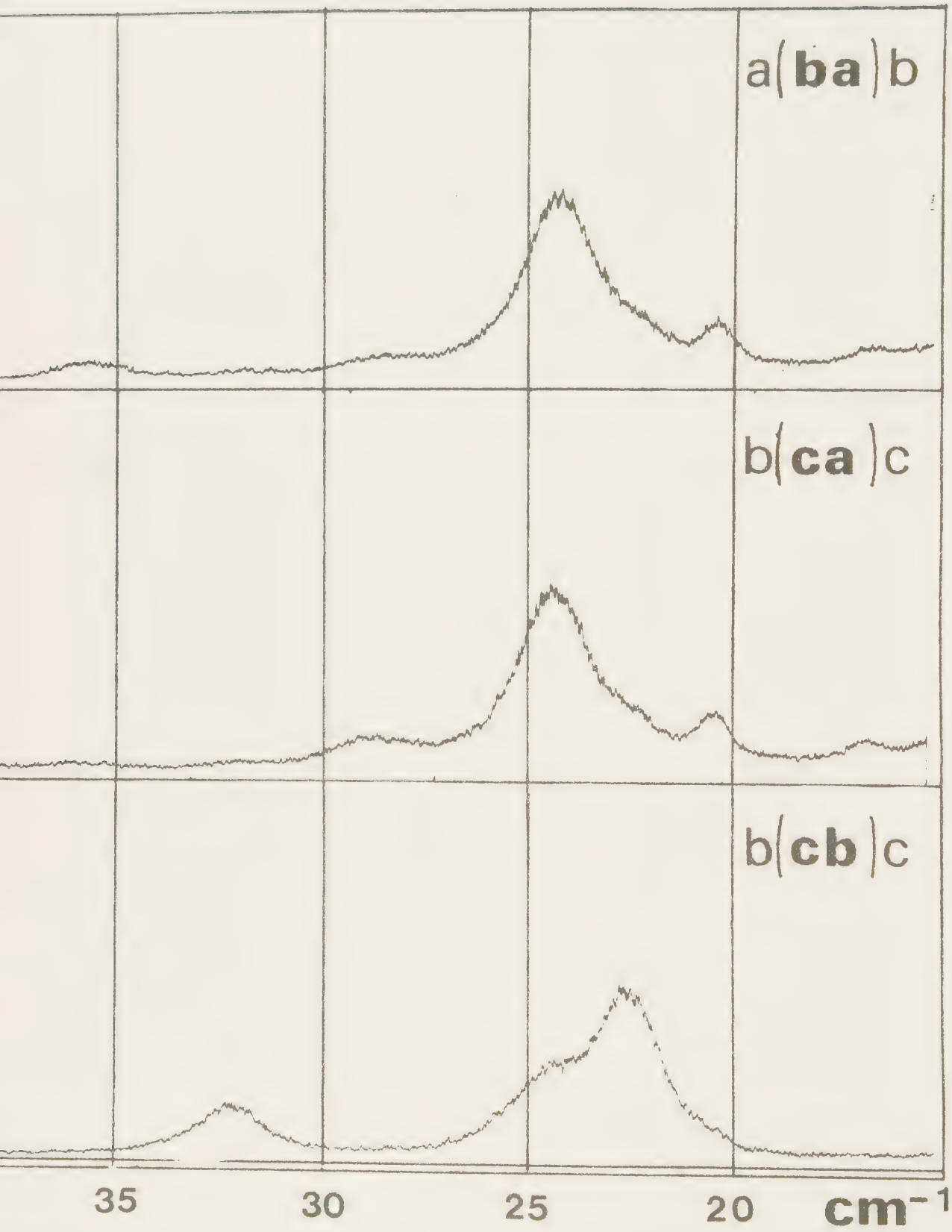


Figure 3.12 - Spectres Raman de l'IODODURENE à 290°K : termes de symétrie B_3, B_2 et B_1 du groupe D_2
Fonction d'appareil $\Delta\sigma' \simeq 0{,}73\ cm^{-1}$.

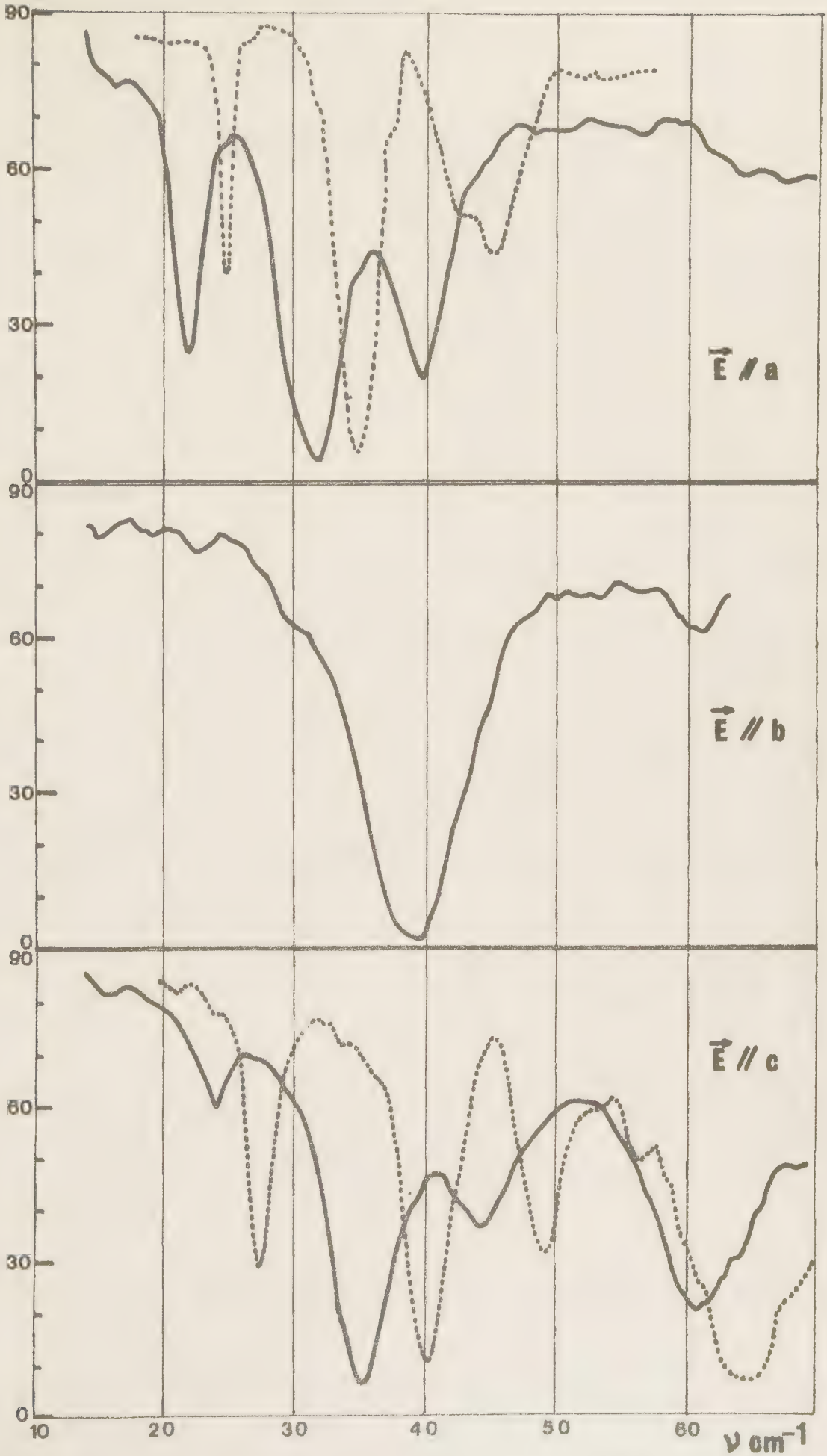


Figure 3.13 - IODODURENE - spectres I.R. ——— 293°K ..... 90°K.

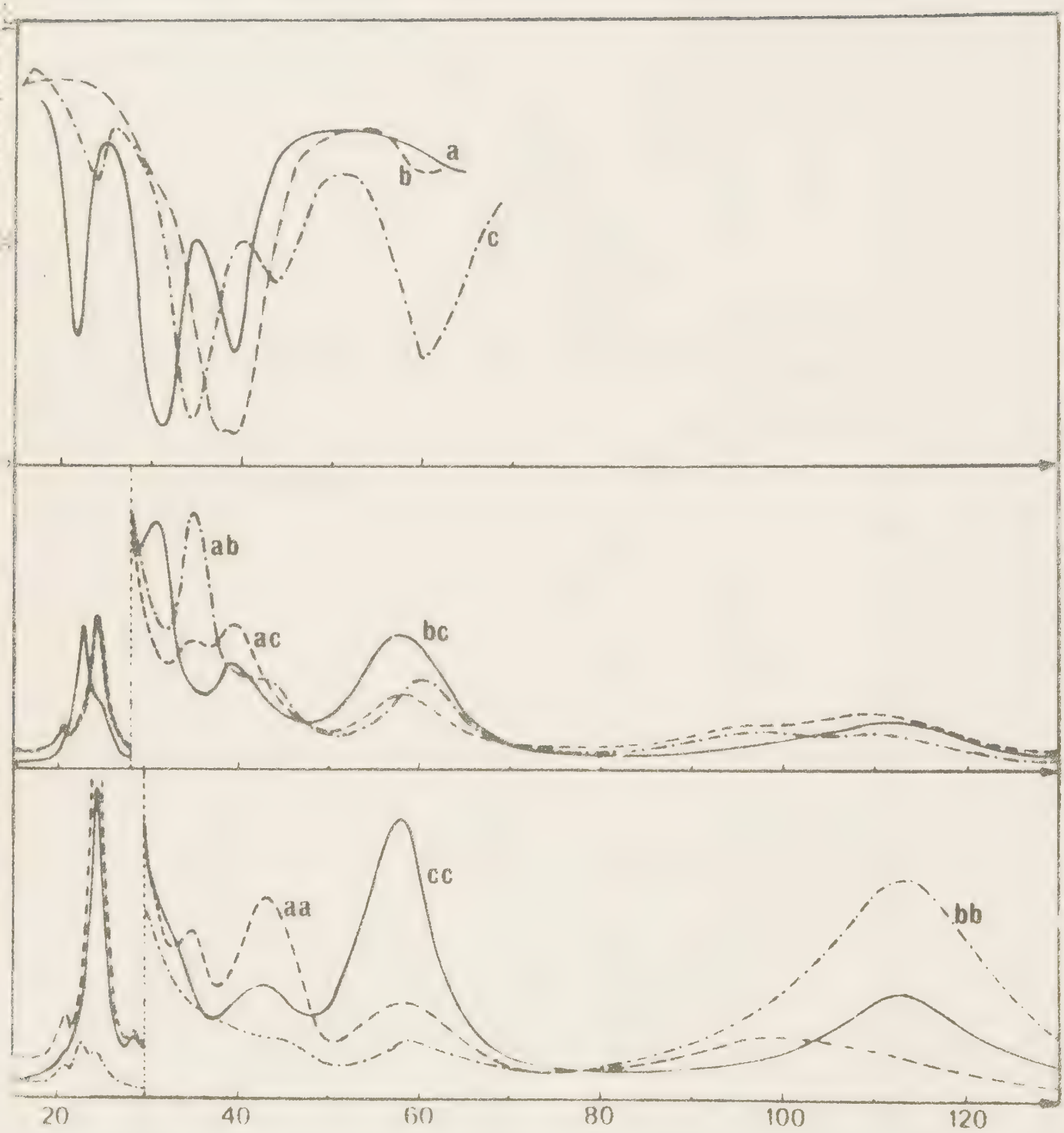


Figure 3.14 - Ensembles des spectres Raman et I.R.

Tableau 3.7 -

Polarisabilités principales en 10^{-31} m^3

$\alpha_L = 272$ $\alpha_M = 251$ $\alpha_N = 187$

Moments d'inertie pour 3 axes L, M, N passant par le centre de gravité en 10^{-47} kg m^2 :

$I_L = 740$ $I_M = 1670$ $I_N = 2410$

Tenseurs de Kastler-Rousset (abc)

L			M			N		
0,10	0,00	0,21	0,51	0,28	0,06	0,36	0,38	0,05
	0,98	0,00		0,00	0,14		0,00	0,17
		0,44			0,42			0,39

Ce classement reposait sur les faits suivants : le pivotement autour de L, qui fait intervenir un faible moment d'inertie laisse prévoir un terme nettement prépondérant dans le spectre (bb) et par ordre d'importance le second étant (cc). A 290°K on observe des "raies" à 111 cm^{-1} ayant ces caractéristiques, elles correspondent, du point de vue mouvement, aux bandes à 103 cm^{-1} du durène, à 114 cm^{-1} de l'hexaméthylbenzène et à 104 cm^{-1} du chlorodurène. Le classement pour les pivotements autour de M et de N peut être obtenu en recherchant les termes (aa) et (cc) intenses, mais il est délicat de choisir entre les deux, les termes du "tenseur Kastler-Rousset" étant très voisins dans les deux cas, on ne peut alors se fier qu'aux différences entre moments d'inertie.

On obtient par différence les translations de type B_1, B_2 et B_3 d'après les maximums relevés sur les spectres I.R. où E est parallèle à $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Ces hypothèses ont été confirmées par la suite par l'étude des potentiels cristallins.

3.3.4 ——— Etude des potentiels

L'étude des potentiels dans l'iododurène a été menée en employant les paramètres d'interaction pour l'iode, proposés par *Giglio* |1970|. Les cristaux organiques contenant un atome aussi lourd sont rarement étudiés.

Nous avons commencé par vérifier la compatibilité des paramètres employés avec la structure cristalline déterminée aux rayons X : la position de l'iode, atome dont l'emplacement est connu avec le maximum de précision est bien obtenue par la méthode du minimum de potentiel. La position des axes est également prévue avec une précision supérieure à l'erreur expérimentale.

3.3.5 ——— Détermination des fréquences de phonons d'après les potentiels cristallins. Comparaison avec l'expérience

Tableau 3.8 - IODODURENE (293°K).

Sym	ν_{cal}	Vecteurs propres						ν_{exp}
		L	M	N	a	b	c	
A	26	0,00	0,55	0,29	0,43	-0,60	-0,22	23
	33	-0,00	-0,64	0,38	0,45	0,09	-0,47	28
	48	0,02	-0,31	0,02	0,43	-0,26	0,79	33
	55	-0,09	-0,00	0,84	-0,47	-0,01	0,22	42
	70	0,04	0,42	0,21	0,43	0,74	0,17	58
	185	0,99	-0,00	0,06	-0,06	-0,02	-0,01	111
B_1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	
	25	0,01	-0,08	-0,28	0,0	0,95	0,05	24
	31	-0,01	0,39	-0,38	0,0	-0,13	0,82	35
	50	-0,06	-0,49	0,64	0,0	0,11	0,86	43
	86	-0,11	0,76	0,58	0,0	0,24	-0,05	62
	192	0,99	0,06	0,10	0,0	0,04	0,04	111
B_2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	
	32	-0,01	0,28	0,81	-0,24	0,0	0,44	24
	37	-0,01	0,41	-0,57	-0,16	0,0	0,68	37
	62	0,02	0,69	-0,06	-0,42	0,0	-0,57	60
	64	0,02	0,50	0,09	0,85	0,0	-0,02	60
	183	0,99	-0,02	0,00	-0,01	0,0	0,03	111
B_3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	
	28	0,03	-0,38	0,23	-0,01	0,89	0,00	23,6
	39	0,03	-0,56	0,06	0,78	-0,24	0,00	34
	45	-0,08	-0,04	0,94	-0,18	-0,26	0,00	43
	81	-0,06	0,72	0,22	0,59	0,26	0,00	
	190	0,99	0,07	0,08	-0,00	0,02	0,00	111

Dans le tableau 3.8 de la page précédente, on remarque que les librations autour de L sont pratiquement des librations pures, conformément à l'observation expérimentale. Par contre, l'accord entre fréquences calculées et observées est médiocre (183 à 190 cm^{-1} pour 111 cm^{-1}). Nous expliquons cet écart par la présence de modes internes intenses vers 180 et 200 cm^{-1} ainsi qu'à l'existence d'une "raie" à 95 cm^{-1}, que nous attribuons aux torsions des CH_3. Cette dernière hypothèse s'appuie sur les faits suivants : les torsions des méthyls de l'hexaméthylbenzène sont situées à une fréquence voisine (121 cm^{-1}), d'autre part, la raie 95 cm^{-1} ne se déplace pratiquement pas en fonction de la température.

L'accord entre fréquences expérimentales et calculées semble d'autant meilleur que les fréquences sont plus basses. Les interactions entre pivotements et translations sont très importantes d'après l'examen des vecteurs propres calculés.

Néanmoins, en se fiant aux termes de symétrie A on peut déduire un ordre de grandeur des couples de rappels qui sont très différents les uns des autres.

3.4 ——— ETUDE DU CHLORODURENE

3.4.1 —— Structure et travaux antérieurs

Le chlorodurène a été étudié au Laboratoire par *Eveno* |1966| du point de vue résonance magnétique, par *Balcou* |1966||1970| qui a examiné les propriétés diélectriques, alors qu'une étude de la structure était faite aux rayons X par *Charbonneau* |1968|.

Ces diverses études ont permis d'établir l'existence d'un désordre dynamique dans la structure cristalline. La molécule de chlorodurène se réoriente en tournant autour d'un axe perpendiculaire au plan du noyau benzénique, ce mouvement s'accompagnant de translations parallèles à l'axe de la molécule. Deux positions de la molécule où les chlores sont situés à 180° l'un de l'autre dans la maille sont statistiquement les plus probables, l'une d'entre elle étant prépondérante (voir figure 3.15 d'après *Charbonneau* |1968|).

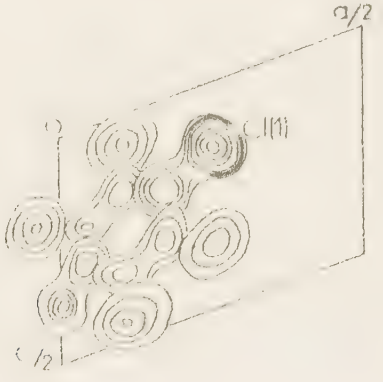


Figure 3.15 - Coupe de densité électronique donnant la structure du chlorodurène.

Le tableau 3.9 ci-après donne les résultats de l'étude radiocristallographique.

Les résultats diélectriques et de résonance magnétique protonique permettent d'évaluer à 11 kcal/mole, *Balcou* |1966|, la hauteur de la barrière de potentiel moyenne s'opposant à la réorientation de la molécule dans le réseau.

Tableau 3.9 - CHLORODURENE (température de fusion : 48°C).

- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES :

Paramètres : (-170°C) a = 15,77 (20°C) a = 15,89
b = 5,80 b = 5,80
c = 11,04 c = 11,17
β = 107°14' β = 109°38'

Volume de la maille : 960 $Å^3$

Groupe spatial : $P\ 2_1/a$

Nombre de molécules dans la maille : Z = 4

Matrice de position dans (abc*) :

0,91940	-0,02941	-0,39222
0,27554	0,75978	0,58891
0,28068	-0,64952	0,70665

3.4.2 ——— Etude des potentiels cristallins dans le chlorodurène

Nous avons conduit les calculs en employant les paramètres d'interaction atome-atome de *P. de Santis* [1963]. Ces calculs de potentiel ont permis au départ de vérifier que la position d'équilibre mise en évidence par radiocristallographie correspondait aussi à un minimum de potentiel *Messager* [1971].

Nous avons de plus évalué le potentiel électrostatique en supposant des valeurs standard pour les moments dipolaires des liaisons, ce qui revient à admettre qu'à chaque atome est affectée une charge. La valeur trouvée est faible vis à vis du potentiel de Van der Waals, nous n'en avons donc pas tenu compte dans la suite des calculs.

3.4.3 ——— Etude spectroscopique des phonons dans le chlorodurène. Interprétation dans le cadre de la théorie de Kastler-Rousset

L'étude expérimentale préliminaire montre que les spectres Raman sont formés de "bandes" dissymétriques extrêmement larges mais fortement polarisées (figure 3.16). Le spectre I.R. présente lui aussi (figure 3.17), *Balcou* [1970], des bandes très larges. La largeur de ces bandes

ne varie que très peu entre 290°K et 103°K (figure 3.18), ce qui ne doit pas surprendre, le cristal restant doué de désordre dynamique et statique bien au-dessous de 100°K.

Le fait que les spectres Raman soient fortement polarisés nous a incité à calculer les tenseurs de Kastler-Rousset se rapportant aux axes de l'ellipsoïde des indices ($\vec{a}'$ b $\vec{c}'$) avec a' pratiquement diagonale ($\vec{a}$ + $\vec{c}$) et $\vec{c}'$ perpendiculaire à $\vec{a}'$ et $\vec{b}$.

Le tableau 3.10 donne les caractéristiques des tenseurs calculés.

Tableau 3.10 -

Moments d'inertie en kg m^{-3} ($\times 10^{-47}$)

740 804 1545

Tenseurs de Kastler-Rousset dans ($\vec{a}'$, $\vec{b}$, $\vec{c}'$)

L			M			N		
0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,40
	0,97	0,00		0,00	0,41		0,00	0,56
		0,00			0,00			0,00

On remarque que la libration autour de L doit donner deux termes (bb) et (a'a') intenses, c'est ce qu'on observe pour la bande à 104 cm^{-1}. Par contre, les librations autour de M et N sont des termes intenses dans les mêmes spectres.

3.4.4 ——— Fréquences de phonons calculées à partir des potentiels

Les calculs de fréquences de phonons sont rendus délicats par le manque de données expérimentales, les quelques bandes très larges obtenues ne pouvant interpréter les 12 bandes attendues en spectroscopie Raman. En infra-rouge également, on attend 9 bandes à des fréquences différentes de celles de la spectroscopie Raman, si on admet que la symétrie statistique (centre d'inversion dans P $2_1/a$) est conservée localement.

L'examen du tableau 3.11 et des figures 3.16, 3.17 et 3.18 montre qu'il y a effectivement des bandes actives les unes en Raman, les autres en infra-rouge.

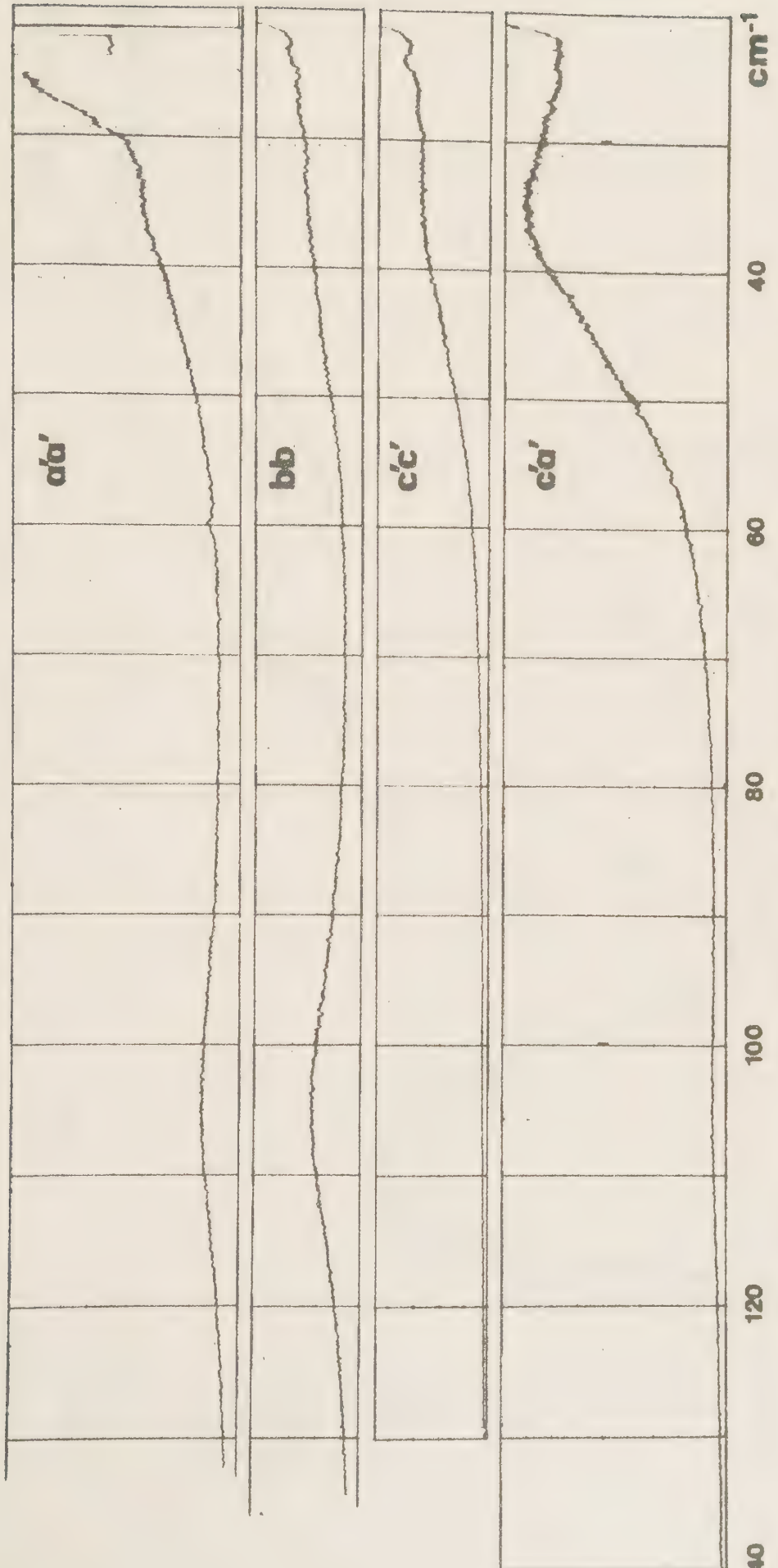


Figure 3.16 - Spectres Raman polarisés A_g du CHLORODURENE à 290°K.

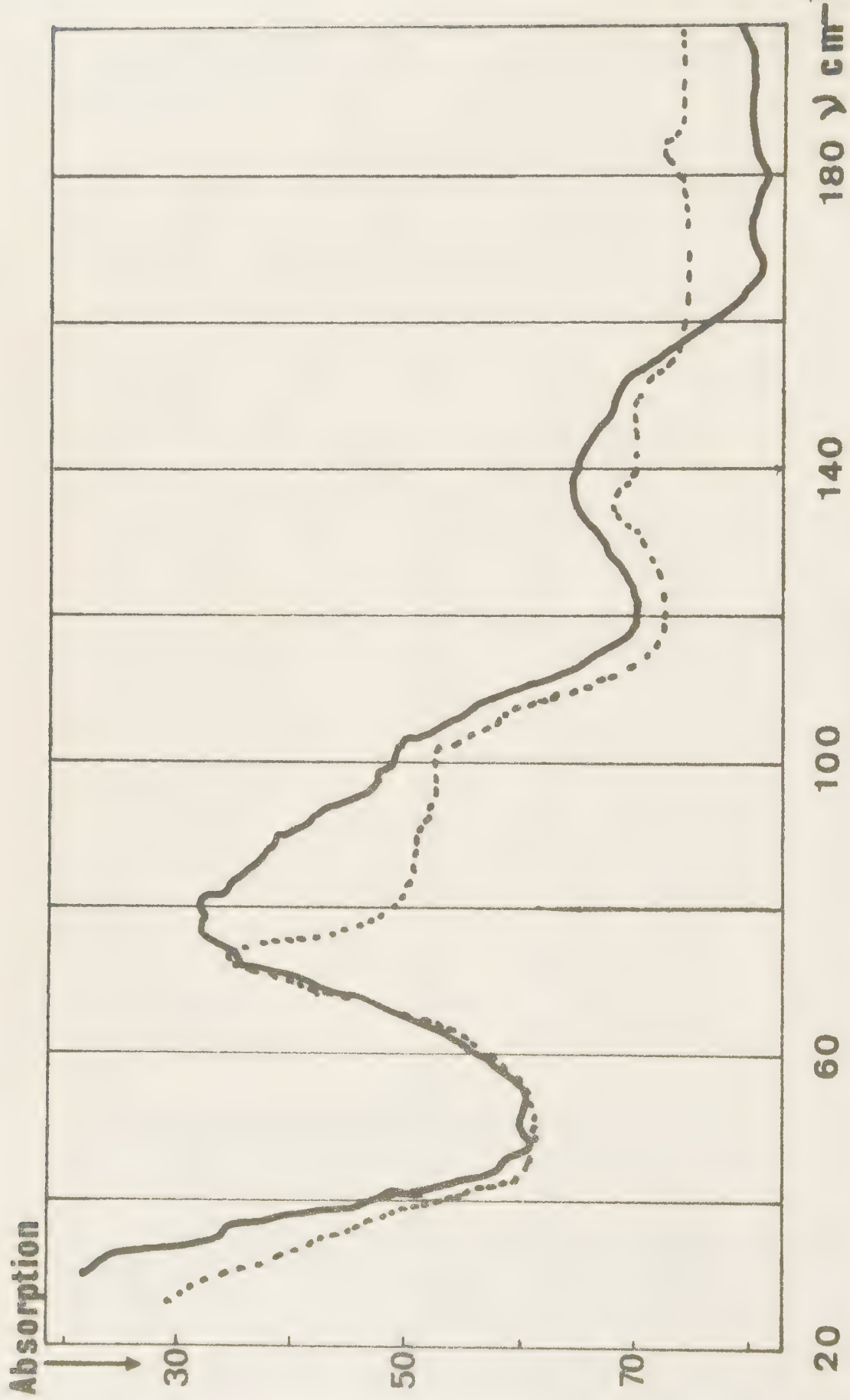


Figure 3.17 - Spectres infra-rouges polarisés du CHLORODURENE ..... E // b
—— E ⊥ b

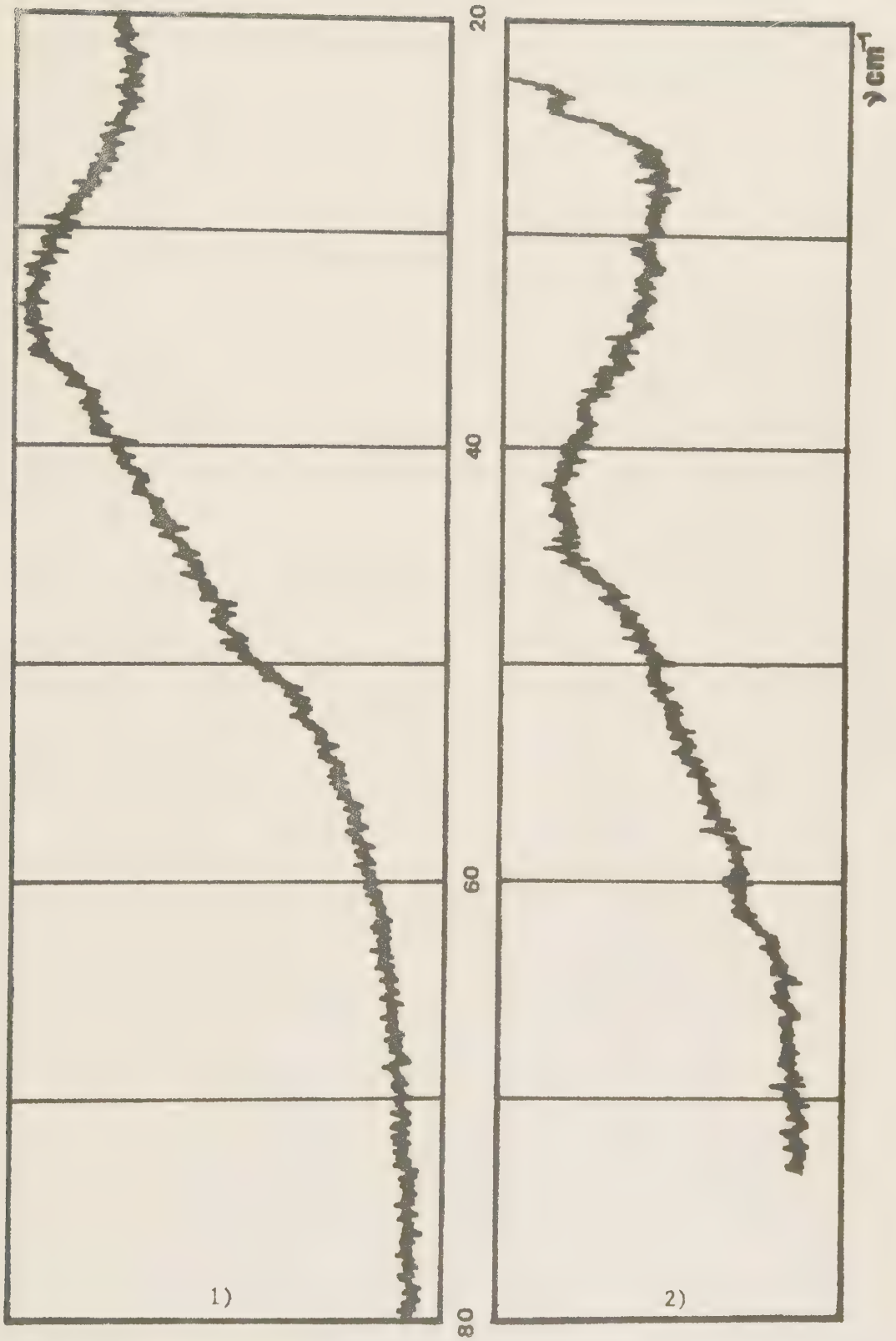


Figure 3.18 - Spectres Raman polarisés du CHLORODURENE : influence de la température sur le spectre c'a'.
1) - 290°K
2) - 103°K.

Les résultats du calcul montrent qu'il existe des librations autour de L parfaitement caractérisées, les fréquences calculées sont trop élevées comme dans le cas de l'iododurène.

Pour les autres librations, elles comportent un certain caractère de translation, mais moindre que dans le cas de l'iododurène, ce qui explique que les "bandes" observées soient encore nettement polarisées.

Le tableau 3.11 propose une tentative d'attribution reliant résultats calculés et expérimentaux. Nous conclurons qu'il y a un accord qualitatif entre les deux types de résultats et que d'autre part, le désordre partiel se traduit plus par un élargissement des "bandes" que par des écarts à la symétrie de la structure statistique. Un meilleur accord ne pourra se concevoir qu'en précisant la structure d'après les données cristallographiques.

Tableau 3.11 - CHLORODURENE (293°K) FREQUENCES DE PHONONS CALCULEES.

Sym	ν_{cal}	Vecteurs propres						ν_{exp}	Spectre
		L	M	N	a	b	c*		
A_g	18	-0,10	-0,23	-0,53	-0,35	0,60	0,39		
	35	-0,06	-0,21	0,43	0,66	0,51	0,25	36	R
	52	0,14	-0,19	0,30	-0,22	-0,42	0,78		
	59	0,01	0,86	0,21	-0,16	0,29	0,24	46	R
	102	0,19	-0,27	0,58	-0,58	0,32	-0,32		
	174	0,96	0,02	-0,19	0,15	0,09	0,00	104	R
B_g	imag.	0,01	0,49	0,70	0,49	0,08	-0,07		
	25	0,12	-0,08	0,03	0,13	0,25	0,94	34	R
	67	0,03	0,70	-0,01	-0,68	0,16	0,11		
	80	-0,03	0,15	-0,44	0,31	0,78	-0,22		
	98	-0,09	0,48	-0,54	0,40	-0,52	0,15		
	170	0,96	0,02	-0,07	0,04	-0,06	-0,11	104	R
A_u	imag.	-0,01	0,31	-0,03	0,74	0,00	-0,58		
	28	-0,04	0,02	0,75	0,41	0,00	0,50		
	49	-0,15	0,69	-0,44	0,10	0,00	0,53	50	I.R
	70	-0,16	0,64	0,46	-0,49	0,00	-0,30	90	I.R
	151	0,97	0,01	-0,12	0,12	0,00	0,14	118	I.R
B_u	24	0,00	0,18	0,96	0,00	0,16	0,00		
	47	0,05	0,96	-0,15	0,00	-0,18	0,00		
	68	0,26	0,16	-0,19	0,00	0,92	0,00		
	152	0,96	0,00	0,03	0,00	-0,26	0,00	118	I.R

CONCLUSION

Nous avons mis au point et programmé sur ordinateur 10070 CII une méthode de calcul des fréquences de phonons dans les cristaux moléculaires, à partir des potentiels d'interaction atome-atome.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier des cristaux où l'on pouvait considérer (d'après les rayons X) les *molécules comme rigides* et s'agitant en bloc dans la maille cristalline. Ceci permet dans une première approximation, de calculer les fréquences des phonons correspondant aux *modes externes* en négligeant l'interaction avec les modes internes.

La méthode a été *testée sur le benzène* : nous avons ainsi comparé les résultats obtenus en utilisant plusieurs paramètres d'interaction proposés dans la littérature ; l'accord avec les fréquences observées est de quelques pour cent pour toutes les fréquences, en utilisant les valeurs de Liquori, Giglio et Mazzarella ; il peut être amélioré en admettant de légères déformations de la géométrie moléculaire (sans qu'on puisse en démontrer l'entière légitimité).

Nous avons obtenu un excellent accord avec l'expérience pour ce qui est du *calcul du déplacement des fréquences en fonction de la température* qui dépend de façon primordiale des changements de paramètres cristallographiques. Nous avons ensuite utilisé notre programme pour montrer qu'il permettait de prévoir, à partir du calcul des potentiels, la possibilité de réorientation de la molécule de benzène autour de son axe C_6 et ce dans la maille du cristal. Nous avons calculé une *hauteur de barrière de potentiel* et montré qu'elle variait avec la température.

Ce travail inédit doit être facilement généralisé à d'autres molécules symétriques. L'application de notre méthode de calcul des fréquences au *naphtalène*, à *l'anthracène* et au *paradichlorobenzène* nous a permis d'étayer la validité des paramètres d'interaction retenus et de prouver la validité de notre programme.

Nous avons ensuite pu *calculer* les fréquences de phonons pour des molécules qui n'avaient pas été étudiées dans la littérature : *hexaméthylbenzène, durène, iododurène et chlorodurène.*

l'hexaméthylbenzène, groupe $P\bar{1}$, est un cas simple de cristal à réorientation moléculaire. Le problème le plus épineux est celui de la géométrie des groupements méthyls, néanmoins nos calculs sont en accord acceptable avec l'expérience.

Dans le cas du durène, on relève une différence importante du comportement par rapport au naphtalène ou au benzène : une anisotropie du champ cristallin importante entraîne une disparité entre les valeurs des couples de rappel considérable. On relève une grande facilité des pivotements de la molécule dans son plan, très sensible de plus à la variation de température ainsi que la très faible différence des fréquences des modes A_g et B_g.

L'iododurène présentait des difficultés nouvelles, cristal non centrosymétrique (groupe $P\,2_1 2_1 2_1$) avec des molécules polaires dissymétriques. Si l'accord calcul-expérience est moins bon, nos calculs rendent bien compte de l'ensemble des faits expérimentaux. Nous avons en outre pu montrer que : l'intervention de l'interaction dipolaire modifiait très peu les valeurs des potentiels calculés, que le mélange entre modes de translation et pivotements semblait fréquent et nous donnons les valeurs des vecteurs propres correspondants.

Le cas du chlorodurène encore plus délicat, a permis de montrer que le potentiel prévoit bien deux orientations privilégiées presque aussi probables de la molécule dans la maille cristalline. Les fréquences calculées se trouvent dans des régions voisines de celles observées, mais la largeur considérable des bandes observées ne permet pas une étude plus fine des attributions.

Ainsi nous avons mis au point un programme de calcul des fréquences de phonons qui est bien au point et nous l'avons appliqué à une étude inédite du durène et de quelques-uns de ses dérivés.

BIBLIOGRAPHIE

A D.M. ADAMS, *J. Chem. Soc. Amer.*, 1970, 2822.

P.S. ALLEN, A. COWKING, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47,11, 4286.

G. ANAFAS'EVA, *Kristallographia SSSR*, 1970, 15 n°1, 151.

G.K. ANATASEVA, A.S. ALEXANDROV, A.I. KITAIGORODSKI, *Physica Status Solidi*, 1967, 24, 161.

F. ANATASSAKIS, *J. Chem. Phys. Solids*, 1971, 32 n°2, 313.

I.E. ANDERSON, N.P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44 n°5, 1797.

E.R. ANDREW, R.G. EADES, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A 218, 537.

B G.E. BACON, N.A. CURRY, S.A. WILSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1964, A 279, 98.

Y. BALCOU, *Thèse Rennes*, 1970, A 279, 78.

G. BANDOLI, *Gazz Chim. Ital.*, 1971, 101-1, 99.

H. BARENTZEN, B. SCHRADER, H. MERTENS, *Physica Status Solidi*, 1971, 5, 505.

L.S. BARTELL, *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 827.

O. BASTIANSEN, *Acta Crystal.*, 1957, 10, 861.

P.A. BAZHULIN, *Solid State Physics SSSR*, 1967, 8, 1719.

P.A. BAZHULIN, A.A. RAKHIMOV, *Solid State Physics SSSR*, 1966, 8, 2163.

E.R. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 1970, 52-9, 4701.

P. BEZOT, M. GHELFENSTEIN, M. SZWARC, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1971, 15-3, 272.

S. BHAGAVANTAM, T. VENKATARAYUDU, *Theory of groups - Applications to Physical Problems*. Andhra University Waltair, 1951.

L.A. BLATZ, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47-2, 841.

H. BONADEO, M.P. MARZOCCHI, E. CASTELLUCCI, S. CALIFANO, *J. Chem. Phys.*, 1972, 57-10, 4299.

P. BORDET, *Précis d'Optique Cristalline*, Masson Paris, 1968.

M. BORN, K. HUANG, *Dynamical Theory of crystal lattices*, Clarendon Press Oxford, 1956.

C. BROT, *Le Journal de Physique*, 1967, 28, 789.

C. BROT, I. DARMON, *J. Chem. Phys.*, 1970, 53-4, 2271.

G. BRUHAT, *Optique*, Masson Paris, 1954.

C J.E. CAHILL, C.E. LEROI, *J. Chem. Phys.*, 1969, 11 n°1, 97.

G. CAPACCIO, P. GIACOMELLO, E. GIGLIO, *Acta Crystal.*, 1971, A27, 229.

G. CHARBONNEAU, *Thèse Rennes*, 1968.

J. CHAMBERLAIN, *Infrared Physics*, 1971, 11, 25.

G.W. CHANTRY, M. GEBBIE, R. LASSIER, *Nature*, 1967, 163, 214.

S.H. CHEN, V. DVORAK, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 9.

V.J. COATES, H.I. HAUSDORFF, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955, 45, 425.

W. COCHRAN, G.S. PAWLEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1964, A280, 1.

J.L. de COEN, G. ELEFANTE, A.M. LIQUORI, A. DAMIANI, *Nature*, 1967, 216, 910.

V.M. COIRO, P. GIACOMELLO, E. GIGLIO, *Acta Crystal.*, 1971, A27, 2112.

L. COLOMBO, *Spectrochimica Acta*, 1967, 23A, 1561.

L. COLOMBO, D. MOREAU, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1967, 265, 487.

L. COLOMBO, R. FURIC, *Spectrochimica Acta*, 1971, 27A, 1773.

L. COLOMBO, R. FURIC, *Croat. Chem. Acta. Y.*, 1971, 43-1, 29.

E.G. COX, D.W.J. CRUICKSHANK, J.A.S. SMITH, *Proc. Roy. Soc. London*, 1958, A247, 1.

R.A. COWLEY, *Proc. Phys. Soc.*, 1964, 84, 281.

R.A. COWLEY, *Revue Internationale des Hautes Températures*, 1970, 3, 202.

D.P. CRAIG, R. MASON, L. PAULING, D.E. SANTRY, *Proc. Roy. Soc.*, 1965, A286, 98.

D.W.J. CRUICKSHANK, *Acta Crystal.*, 1956, 9, 915.
1957, 10, 470.
1957, 10, 504.
J. Chem. Phys., 1970, 52, 5971.

D T.P. DAS, *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 763.

P.L. DAVIES, *Trans. Farad. Soc.*, 1952, 48, 789.

P.L. DAVIES, C.A. COULSON, *Trans. Farad. Soc.*, 1952, 48, 777.

K.G. DENBIGH, *Trans. Farad. Soc.*, 1940, 36, 936.

G. DEPREZ, R. FOURET, *Le Journal de Physique*, 1966, 27, 147.

G. DOLLING, *National Bureau Standard Sp. Phil U.S.A.*, 1969, 301, 289.

M.C. DONKERSLOOT, S.H. WALMSLEY, *Chem. Phys. Letters Nederlands*, 1971, 11, 105.

B. DONOVAN, J.F. ANGRESS, *Lattice Vibrations*, Chapman Hall, London, 1970.

G. DUMAS, *Thèse Paris*, 1969.

G. DUMAS, J. MICHEL, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1971, 272B, 836.

G. DUMAS, J.P. VIENNOT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1970, 270B, 836.

E. DURAND, *Solutions numériques des équations algébriques*, Masson, Paris 1961.

E M. EVENO, J. MEINNEL, *J. Chim. Phys.*, 1966, 1, 108.

E. EYRING, J. WALTER, L. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, New-York.

F D. FISCHER, *Mol. Res. Bull.*, 1968, 3, 759.

E. FRASSON, *Acta Crystal.*, 1959, 12, 126.

R. FREYMANN, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1966, 263B,25, 1386.

R. FREYMANN, *Memo. Soc. Roy. Sc. Bel.*, 1970, 20,5, 57.

A. FRUHLING, *Annales de Physique Paris*, 1951, 6, 401.

C.A. FYFE, D. GILSON, K. THOMPSON, *Chem. Phys. Letters*, 1970, 5,4, 215.

G M. GHELFENSTEIN, H. SZWARC, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1971, 14, 273.
1971, 14, 283.

E. GIGLIO, *Zeitschrift fur kristallographie*, 1970, 131,6, 385.

E. GIGLIO, A.M. LIQUORI, *Acta Crystal.*, 1967, 22, 437.

D.A. GOODINGS, *Canadian Journal of Physics*, 1971, 49, 2898.

R.G. GORDON, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38,7, 1724.

V.S. GORELIK, *USP Fiz. Nauk SSSR*, 1969, 98,2, 237.

V.S. GORELIK, *Kristallographia SSSR*, 1969, 14,1, 132.

V.S. GORELIK, T. SUSCHCHINSKIJ, *USP Fiz. Nauk. SSSR*, 1969, 98,2, 237.

H A. HADNI, *L'infrarouge Lointain*, P.U.F. Paris, 1969.

A. HADNI, E. WYNCKE, G. MORLOT, X. GERBAULT, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51,8, 3514.

W.C. HAMILTON, J.W. EDMONDS, *Disc. Far. Soc.*, 1969, 48, 192.

H. HAHN, W. BIEM, *Phys. Status Solidi*, 1963, 3, 1911.

T. HARADA, T. SHIMANOUCHI, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 2016.
1971, 55, 2708.
1971, 55, 3605.

J.P. HAWRANEK, *Acta Physica Polonica*, 1971, A40,6, 810.

J.P. HAWRANEK, T. LUTY, *Acta Physica Polonica*, 1970, A37,5, 749.

T. HILL, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 399.

J.O. HIRSCHFELDER, J.W. LINNETT, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 130.

J. HOUSTY et J. CLASTRE, *Journal de Minéralogie*, 1957, 10, 695.

I *International tables for X-ray cristallography*, The kynoch Press Birmingham, 1952.

M. ITO, T. SHIGEOKA, *Spectrochimica Acta*, 1966, 22, 1029.

M. ITO, dans *Exitons, Magnons, Phonons in Molecular Crystals*, University Press, Cambridge, 1968.

E.N. IVANOV, *Journal de Physique Expérimentale et Théorique URSS*, 1963, 45, 1509.

E.N. IVANOV, L.A. VALIEV, M.M. BILDANOV, *Optics and Spectroscopy*, supplément 2, *Molecular Spectroscopy*, 1963, 319.

J R.W.J. JAMES, *The Optical Principles of the diffraction of X-rays*, London Bell, 1948.

K T. KAHAN, *Théorie des groupes*, Dunod, 1958.

A. KASTLER, *Le Journal de Physique*, 1949, 46, 39.

A. KASTLER, A. ROUSSET, *Le Journal de Physique*, 1941, série VIII, 2, 49.

A.I. KITAIGORODSKI, *Acta Crystal.*, 1965, 18, 585.
Organic Chemical Crystallography.
Consultant's Bureau, New-York, 1957.
Fiz. Izv. Tela, 1971, 13,6, 1654.
Kristallographia SSSR, 1968, 13, 225.
Journal de Chimie Physique, 1966, 63, 9.

A.I. KITAIGORODSKI, K.V. MIRSKAYA, *Kristallographia SSSR*, 1968, 13, 225.

A.I. KITAIGORODSKI, K.I. MUKHTAROV, *Optics and Spectroscopy*, 1972, 32, 377.

I.I. KONDILENKO, *Opt. u. Spectros.*, 1970, 38,4, 680.

A. KONINGSTEIN, *Nature*, 1968, 217, 445.

A. KORSHUNOV, *C.R. Acad. Sc. URSS*, 1950, 74 n°4, 691.
Z. Struk Khim. SSSR, 1969, 10, 1127.
1960, 10,6, 1162.
Opt. I Spectrosk., 1970, 29,2, 417.

G.K. KOSTER, *Solid State Physics*, 1957, 5, 173.

I. KOVALEV, *Izd. Vynch. Ch. Fiz.SSSR*, 1970, 13,7, 142.

O. KOVALEV, *Représentations irréductibles des groupes d'espace*, Editions de l'Académie des Sciences de l'Ukraine, Kiev, 1961.

M.A. KOVNER, *Opt. i. Spectrosk.*, 1956, 1,3, 348.

Y.M. KOZHIN, *Zh. Fiz. Khim. SSSR*, 1953, 27, 1676.
1954, 28, 566.
1955, 29, 2074.

N. KRAUSMANN, *Thèse Paris*, 1971.

A. KRUPNIJ, K. ALEXANDROV, G.C. BELIKOV, *Kristallographica, SSSR*, 1970, 15,3, 589.

L J. LAVAL, *Bull. Soc. Franç. Cristal.*, 1941, 64, 1.

S. LEACH, R. LOPEZ-DELGADO, *J. Chim. Phys.*, 1964, 61, 1636.

N. LE CALVE, C. CANIGAU-LAGRANGE, *J. Chim. Phys.*, 1966, 63, 1445.

J. LEFEBVRE, *Phys. Status Solidi, (B)*, 1972, 49, 673.

R.J. LE FEVRE, *Advances in Physical Organic Chemistry III*, Academic Press London, 1965.

G. LEIBFRIED, N. LUDNIG, *Solid State Physics*, 1961, 12, 276.

R.S. LEIGH, *Proc. Roy. Soc.*, 1966, A320, 505.

A.M. LIQUORI, E. GIGLIO, L.MAZARELLA, *Nuovo Cimento*, 1968, B55, 476.

R. LOUDON, *Phys. Rev.*, 1965, 137A, 1784.

R. LOUDON, *Advances in Physics*, 1968, 17, 242.

D. LOUER, *Thèse Rennes*, 1969.

G.F. LONGSTER, *Molecular Physics*, 1969, 17 n°1, 1.

T. LUTY, *Acta Physica Polonica*, 1971, 40 n°1, 31.
1971, 40 n°1, 61.
1971, 40 n°1, 71.

T. LUTY, *Acta Physica Polonica*, 1969, 36 n°3, 477.
1972, 41 n°4, 475.

U.A. LUTZ, W. HALG, *Solid State communications*, 1970, 8, 165.

M E. MANGHI, C.A. DE CARONI, M.R. DE BENYACAR, M.J. DE ABELEDO, *Acta Crystal.*, 1967, 23, 205.

B. MARGENAU, N.R. KESTNER, *Theory of intermolecular forces*, New-York, London, 1971.

H.J. MARIA, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 551.

R. MASON, *Acta Crystal.*, 1964, 17, 547.

R. MASON, *Presp. Struct. U.S.A.*, 1970, 3, 59.

E.A. MASON, M.M. KREEVOY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5808.

J. MEINNEL, M. SANQUER, R. MILWARD, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1969, 268, 751.

J.C. MESSAGER, J. BLOT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1971, 272, 684.

J.C. MESSAGER, M. SANQUER, J. MEINNEL, *Phonons, Rennes*, 1971. Flammarion.

G. MILAZZO, *Ann. Chim. (Rome)*, 1956, 46, 1105.

M. MOISAN, *Thèse 3ème cycle, Rennes*, 1971.

D.E. MULLER, *Spectrochimica Acta*, 1971, 27A, 405.

R.S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 14.

A.N. MUNN, G.S. PAWLEY, *Physica Status Solidi*, 1972, bk 11, 50 n°1.

N M. NAKAMURA, T. MIYAZAWA, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 3146.

B.P. NEVZOROV, *Izv. Vynch. uchebn. Zavod. Fiz. SSSR*, 1971, 14,2, 75.

O K. OLBRYSKI, *Physica Status Solidi*, 1963, 3, 1868.

P.A. OLIVER, S.H. WALMSLEY, *Molecular Physics*, 1968, 15,2, 141.
1969, 17,6, 617.

P K. PARLINSKY, *Acta Physica Polonica*, 1969, 35, 223.
1968, 34, 1019.

D.G. PARSONAGE, R.G. PEMBERTON, *Trans. Far. Soc.*, 1967, 63, 311.

G.S. PAWLEY, *Phys. Status Solidi*, 1967, 20, 347.

G.S. PAWLEY, *J. Chem. Phys.*, 1970, 52,8, 4073.

G.S. PAWLEY, E.A. YEATS, *Solid State Communications*, 1969, 7, 385.

J.R. PEVERLEY, *J. Comput. Phys.*, 1971, 7 n°1, 83.

G. PLACZEK, *Z. Physik*, 1931, 70, 84.

V. POLTIEV, *Journal de Chimie Structurale SSSR*, 1968, 2, 298.

H. POULET, dans *Th. Kahan Théorie des groupes*, 1972, 3, 244.

H. POULET, J.P. MATHIEU, *Spectre de vibration des cristaux*, 1971, Gordon Breach Paris, London, New-York.

B. PULLMAN, A. PULLMAN, *Théories électroniques de la chimie quantique*, 1952, Masson Ed. Paris.

R A.I. RASKIN, *C.R. Acad. Sc. URSS*, 1939, 24, 126.

A. RAKOV, *Optics i Spect. SSSR*, 1961, 10, 713.

A. RAUTIAN, *C.R. Acad. Sc. URSS*, 1957, 36,3, 475.

A.K. RAY, *Ind. J. Phys.*, 1951, 25, 459.

P.A. REYNOLDS, J.K. KJEMS, J.W. WHITE, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56-6, 2938.

P.A. REYNOLDS, J.W. WHITE, *Discussion of the Faraday Soc.*, 1969, 48, 131.

J.M. ROBERTSON, *Proceedings of the Royal Society A*, 1933, 141, 594.

A. ROUSSET, *Diffusion de la lumière par les molécules rigides*, Editions du CNRS, 1947.

A. ROUSSET, R. LOCHET, *Le Journal de Physique*, 1942, 3, 146.

S M. SANQUER, *Thèse 3ème cycle, Rennes*, 1966.

M. SANQUER, J.C. MESSAGER, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (sous presse).

P. de SANTIS, *Journal of Polymer Sciences*, 1963, 1, 1383.

O. SCHNEPP, *Journal of Chemical Physics*, 1967, 46,10, 3983.
Advances in atomic and molecular Physics, 1969, 5, 155.

O. SCHNEPP, A. RON, *Discuss. Faraday Society*, 1969, 48, 26.

F. SEITZ, *The Modern Theory of Solids*, Mc Graw Hill, 1940.

I.I. SOBEL'MAN, *Izv, Ak. Nauk. SSSR*, 1953, 17, 554.

H. SPONER, Y. KANDA, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, n°3, 778.

A. STEKMANOV, E. CHISLER, *Soviet Physics Solid States*, 1962, 3, 2549.

H.D. STIDHAM, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49,5, 2041.

B.P. STOICHEFF, *Canad. J. Phys.*, 1954, 32, 339.

H.A. STUART, *Struktur der Freien Molekul*, Springer Berlin, 1955.

M. SUZUKI, T. YOKOYAMA, M. ITO, *Spectrochimica Acta*, 1968, 24, 1091.

T G. TADDEI, E. GIGLIO, *J. Chem. Phys.*, 1970, 53,7, 2768.

G. TADDEI, S. CALIFANO, *Rev. del Nuovo Cimento*, 1969, 1, n°4, 547.

G. TADDEI, M. BONADEO, S. CALIFANO, *Chem. Phys. Letters*, 1972, 13,2, 136.

J. TANG, A.C. ALBRECHT, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49,3, 1144.

V J.H. VAN VLECK, V.F. WEISSKOPF, *Rev. of Modern Phys.*, 1945, 17, 227.

G. VARSANYI, *Vibrational spectra of Benzene derivatives*, 1970, Academic Press, New-York, London.

E.M. VERLAN, *Optics i Spectrok.*, 1969, 17,5, 765.

W S.M. WALMSLEY, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 1438.

S.M. WALMSLEY, J.A. POPLE, *Molecular Physics*, 1964, 8, 345.

A. WARSHELL, *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 12, 5324.

P. WEULERSSE, *C.R. Acad. Sc.*, 1969, 268, 1440.
Journal de Physique, 1970, 4, 387.

D.E. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 1967, 45, 3770.
1967, 47, 4680.
Acta Crystal., 1972, A28, 84.

E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill, London, New-York, 1955.

A.N. WINCHELL, *The Optical properties of organic compounds*, Academic Press Inc., 1954.

H. WINSTON, R.S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 667.

R.W.G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, John Wiley & sons, 1969.

B. WYNCKE, *Phonons, Rennes*, 1971, 228.
Thèse, Nancy, 1970.

Y R. YARIS, *Chem. Phys. Letters Neth*, 1969, 3,8, 597.

Z A.B. ZAHLAN, *Exitons, Magnons, Phonons, in molecular crystals*, University Press Cambridge 1968.

L.G. ZHIDKOV, *Soviet Physics Solid State*,1968, 10,2, 464.

S. ZWERDLING, R.S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 2221.

Annexe | PROGRAMME DE CALCUL DES FREQUENCES ET VECTEURS PROPRES DES "PHONONS EXTERNES" DANS LES CRISTAUX MOLECULAIRES

```
      C      CALCUL DE POTENTIEL INTER MOLECULAIRE
      C CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DYNAMIQUE MESSAGER SANQUER DECEMBRE 7
            COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
            COMMON/AXE/COD(3,3),CAP(3,3),CUT(3,3)
            COMMON/DEPART/XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80),XG,YG,ZG
            COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
            COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
            COMMON/FREQ/JT,PAT(6),X0,Y0,Z0
            COMMON/GRAVE/XV(16),YV(16),ZV(16),DMAX,IVOL
            COMMON /PARA/PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
            COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
           1TH05,TH06
            COMMON/MAT/P3(6,6),VEC(6,6)
            DIMENSION TITRE(18)
            COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
            COMMON/TOE/P0,KP
            COMMON/TOUL/KT,P0H(10,10),AMAS(6),I0K(10),AM0K(10),ALM(80)
            COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
            COMMON/WAVE/PHAS(10),VK1,VK2,VK3
            COMMON X,Y,Z
            DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      C     RMAX=DISTANCE MAXIMUM ADMISE ENTRE DEUX MAILLES.ORIGINE-ORIGINE
      C     NAT=NOMBRE D'ATOMES DANS L'UNITE ASYMETRIQUE
      C     NSY=NOMBRE D'UNITES ASYMETRIQUES DANS LA MAILLE
      C     NES=NOMBRE D'ESPECES CHIMIQUES
        103 READ 30,TITRE
            PRINT 31,TITRE
         31 FORMAT(1H1,15X,18A4/////)
            READ 1,PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
            READ 2,DMAX,IVOL
            PRINT 19,DMAX
            PRINT 32,PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
         32 FORMAT('PARAMETRE',10X,6F8.3)
            ALPHA=ALPHA*3.1415926/180.
            BETA=BETA*3.1415926/180.
            GAMMA=GAMMA*3.1415926/180.
      C PASSAGE TRICLINIQUE
            U=2.
            V=2.
            W=2.
            IF(PA.LE.11.)U=3.
            IF(PB.LE.11.)V=3.
            IF(PC.LE.11.)W=3.
            IF(PA.LE.7.)U=4.
            IF(PB.LE.7.)V=4.
            IF(PC.LE.7.)W=4.
            IF(PA.LE.5.)U=5.
            IF(PB.LE.5.)V=5.
            IF(PC.LE.5.)W=5.
            IU=2.*U+1.
            IV=2.*V+1.
            IW=2.*W+1.
            CALL POIN
            READ 3,NAT,NSY,NES
          3 FORMAT(3I4)
            READ 5,(((A(I,J),B(I,J)),I=1,3),J=1,NSY)
          5 FORMAT(6F5.2)
```

```
      PRINT 36,NES
      PRINT 35,NSY
   35 FORMAT('NOMBRES D UNITES ASYMETRIQUES',5X,I4)
      PRINT 34,NAT
   34 FORMAT('NOMBRE D ATOMES DANS L UNITE ASYMETRIQUE',5X,I4)
   33 FORMAT('DISTANCE MAX ENTRE DEUX ATOMES',5X,F5.1)
    1 FORMAT(6F8.3)
   30 FORMAT(18A4)
    2 FORMAT(F5.1,I5)
   19 FORMAT('DISTANCE MAXIMUM ENTRE CENTRES DE VOLUME',3X,F5.1)
    9 FORMAT(3I2,3E12.5)
      PRINT 37
   37 FORMAT(10X,'POSITIONS EQUIVALENTES',/)
      PRINT5,(((A(I,J),B(I,J)),I=1,3),J=1,NSY)
   36 FORMAT('NOMBRE D ESPECES CHIMIQUES',5X,I4///)
      VK1=0.0
      VK2=0.0
      VK3=0.0
C     SI PA,PB,PC.GT.8ANGSTROM**CUBE(3*3*3)
C     SI PA,PB,PC.LT.8ANGSTROM**CUBE(5*5*5)
C     ATTENTION AUX DIMENSIONS DE X,Y,Z
C     X,Y,Z=POSITIONS ATOMIQUES EN FRACTION DE MAILLE
C     S'IL Y A DES ESPECES CHIMIQUES ON LES REPERE DE 1 A N
C     NUT=NATURE DE L'ATOME
      DO 10 I=1,NAT
      READ4,X(I),Y(I),Z(I),NUTP(I)
    4 FORMAT(3F7.4,I5)
   10 CONTINUE
      READ 55,ITEST
   55 FORMAT(5I5)
C     ITEST=3 LECTURE DES COORDONNEES EN FRACTION DE MAILLE
C           2 LECTURE DANS ABC* EN A=MOLECULE PLACEE
C    ITEST=1 LAMOLECULE EST A PLACER
      IF(ITEST.EQ.2) GO TO 100
      IF(ITEST.EQ.3) GO TO 102
      PRINT 39
      PRINT 4,(X(I),Y(I),Z(I),NUTP(I),I=1,NAT)
      XO=0.
      YO=0.
      ZO=0.
      DO 106 I=1,3
      DO 107 J=1,3
      COD(I,J)=0.0
      IF(I.EQ.J) COD(I,J)=1.0
      CUT(I,J)=COD(I,J)
  107 CONTINUE
  106 CONTINUE
      IF(ITEST.EQ.4.OR.ITEST.EQ.5)GO TO 17
      DO 108 I=1,6
      READ 110 ,N,ANG
  110 FORMAT(I3,F8.2)
      IF(I.LE.3) CALL ROTATI(3,N,ANG)
      IF(I.GT.3) CALL TRANS(3,N,ANG)
  108 CONTINUE
      GO TO 42
   17  READ 12,((CAP(I,J),J=1,3),I=1,3)
      UT1=CAP(3,1)
      UT2=CAP(3,2)
```

```
117:          UT3=CAP(3,3)
118:          UK1=CAP(1,1)
119:          UK2=CAP(1,2)
120:          UK3=CAP(1,3)
121:          SUT=SQRT(UT1*UT1+UT2*UT2)
122:          AG1=ATAN2(SUT,UT3)*180./3.1415926
123:          AG2=ATAN2(UT1,-UT2)*180./3.1415926
124:          CALL ROTATI(3,3,AG2)
125:          CALL ROTATI(3,1,AG1)
126:          UZ1=COD(1,1)
127:          UZ2=COD(1,2)
128:          PSUL=UZ1*UK1+UZ2*UK2
129:          PSAL=-SIGN(1.,UK3)*SQRT(1.-PSUL*PSUL)
130:          AG3=-ATAN2(PSAL,PSUL)*180./3.1415926
131:          CALL ROTATI(3,3,AG3)
132:          IF(ITEST.EQ.4) GO TO 42
133:          READ 90,XF,YF,ZF
134:          DI1=XF-X(1)
135:          DI2=YF-Y(1)
136:          DI3=ZF-Z(1)
137:          CALL TRANS(3,1,DI1)
138:          CALL TRANS(3,2,DI2)
139:          CALL TRANS(3,3,DI3)
140:       42 PRINT 44
141:          PRINT12,((COD(I,J),J=1,3),I=1,3)
142:           NTOT=NAT
143:      100 CALL AXOBLI(3)
144:      102 NG=NAT*NSY
145:          PRINT 39
146:       39 FORMAT(//10X,'COORDONNEES ET NATURE DES  ATOMES')
147:          DO 25 I=1,NAT
148:          PRINT 40,X(I),Y(I),Z(I),NUTP(I)
149:       40 FORMAT(3F10.5,15,F8.3)
150:       25 CONTINUE
151:          PRINT 41
152:       41 FORMAT(//'INTERACTION',5X,'TYPE DE POTENTIEL',10X,'COEFFICIENTS'
153:          INTER=0
154:          DO 11 I=1,NES
155:       11 INTER=INTER+I
156:     C    INTER=NOMBRE D'INTERACTIONS POSSIBLES
157:          DO 20 IN=1,INTER
158:          READ 9,NI,NJ,ITYPE,P,Q,R
159:          QA(NI,NJ)=P
160:          QB(NI,NJ)=Q
161:          QC(NI,NJ)=R
162:          QA(NJ,NI)=P
163:          QB(NJ,NI)=Q
164:          QC(NJ,NI)=R
165:          IT(NI,NJ)=ITYPE
166:          IT(NJ,NI)=ITYPE
167:          PRINT 43,NI,NJ,ITYPE,P,Q,R
168:       43 FORMAT(2I6,10X,I2,15X,3E15.6)
169:       20 CONTINUE
170:     C    ITYPE=TYPE DE POTENTIEL UTILISE
171:     C    NI=NO D'ESPECE CHIMIQUE DU PREMIER ATOME
172:     C    NJ=NO D'ESPECE CHIMIQUE DU DEUXIEME ATOME
173:     C    ITYPE=1    R=12   R=6
174:     C    ITYPE=2    EXP    R=6        P*EXP(-Q*DISTAN)-R*DISTAN**(-6)
```

```
C      ITYPE=3   (EXP)R=6
   12 FORMAT(3F8.5)
      SX=0.
       SY=0.
      SZ=0.
      DO 22I=1,NAT
      SX=SX+X(I)
      SY=SY+Y(I)
      SZ=SZ+Z(I)
   22 CONTINUE
      DIV=FLOAT(NAT)
      XV(1)=SX/DIV
      YV(1)=SY/DIV
      ZV(1)=SZ/DIV
      DO 27 J=1,NSY
      XV(J)=XV(1)*A(1,J)+B(1,J)
      YV(J)=YV(1)*A(2,J)+B(2,J)
      ZV(J)=ZV(1)*A(3,J)+B(3,J)
   27 CONTINUE
      CALL AXORTO
      DO 61 I=1,NAT
      XP(I)=X(I)
      YP(I)=Y(I)
      ZP(I)=Z(I)
   61 CONTINUE
      DO 23 I=1,NES
      READ 24,IOK(I),AMOK(I)
   24 FORMAT(I2,F8.3)
   23 CONTINUE
      CALL MOM
      XO=XG
      YO=YG
      ZO=ZG
   44 FORMAT(///'COSINUS DIRECTEURS DES AXES PRINCIPAUX DE LA MOLECULE
     1 DANS LES AXES ORTHOGONAUX')
      DO 62 I=1,3
      DO 63 J=1,3
      CAP(I,J)=COD(I,J)
      CUT(I,J)=0.0
      IF(J.EQ.I)CUT(I,J)=1.0
   63 CONTINUE
   62 CONTINUE
      READ 60,(PAT(I),I=1,6)
   60 FORMAT(6F8.2)
      PRINT 7,VK1,VK2,VK3
    7 FORMAT(1VECTEUR ONDE:,3X,3F8.5)
   90 FORMAT(3F10.5)
      PRINT 50
   50 FORMAT(//10X,'COORDONNEES EN AXES ORTHO')
       DO 26 I=1,NAT
      PRINT 40,X(I),Y(I),Z(I),NUTP(I),ALM(I)
   26 CONTINUE
      PRINT 91,XO,YO,ZO
   91 FORMAT('CENTRE DE ROTATION',10X,3F10.5)
       DO 15 I=1,NSY
       READ 16,(POH(I,J),J=1,NSY)
   15  CONTINUE
   16  FORMAT(10I3)
```

```
233:            READ 55,KT
234:           READ 55,KE,KP
235:           CALL GENER
236:           PRINT 21 ,NTOT
237:        21 FORMAT('ON TIENT COMPTE DE',3X,I5,'ATOMES')
238:           CALL POTEN(PHI)
239:            PRINT 6,PHI
240:         6  FORMAT('LEPOTENTIEL EST',E12.5)
241:           IF(PHI.GT.0.0) GO TO 29
242:           PO=PHI
243:           IF(KE.EQ.1) CALL EQUIL
244:           IF(DMAX.LE.0.0001)GO TO 28
245:           IF(KT.EQ.0) GO TO 28
246:           DO 8 IRI=1,NSY
247:           IF(KT.LE.5.AND.IRI.GT.1) GO TO 8
248:           DO 18 JRI=1,NSY
249:           PHAS(JRI)=POH(IRI,JRI)
250:        18 CONTINUE
251:           PRINT 65,(PHAS(I),I=1,NSY)
252:        65 FORMAT ('PHASES'16I5)
253:           PRINT 14,(PAT(I),I=1,3)
254:           PRINT 13,(PAT(I),I=4,6)
255:        13 FORMAT('PASSUR LES TRANSLATIONS',2X,3F8.2,2X,'ANGSTROMS')
256:        14 FORMAT('PAS SUR LES ROTATIONS',2X,3F8.2,2X,'DEGRES')
257:            CALL ELEM
258:         8 CONTINUE
259:           IF(KE.EQ.2) CALL EQUIL
260:           GO TO 28
261:        29 PRINT 38,PHI
262:        38 FORMAT('ERREUR POTENTIEL POSITIF',E12.5)
263:        28 READ 55,KR
264:           IF(KR.EQ.1) GO TO 103
265:           END
```

```
      SUBROUTINE MOM
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NGE,NTET,NES,NMOL
      COMMON/AXE/CHD(3,3),CAP(3,3),CUT(3,3)
      COMMON/DEPART/XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80),XG,YG,ZG
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/FREQ/JT,PAT(6),X0,Y0,Z0
      COMMON/MAT/YAR(6,6),VEC(6,6)
       COMMON/PARA/PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
     1TH05,TH06
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      COMMON/TOUL/KT,PHH(10,10),AMAS(6),IOK(10),AMOK(10),ALM(80)
       COMMON/TOE/P0
      COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
      COMMON/WAVE/PHAS(10),VK1,VK2,VK3
      COMMON/GRAVE/XV(16),YV(16),ZV(16),DMAX,IVOL
C      CALCUL MOMENTS D INERTIE
      AMAS(4)=0.0
      DO6 I=1,3
      DO 7J=1,3
      YAR(I,J)=0.0
    7 CONTINUE
    6 CONTINUE
      DO 108 J=1,NAT
       DO 109 I=1,NES
      IF(IOK(I).EQ.NUTP(J)) ALM(J)=AMOK(I)
  109 CONTINUE
  108 CONTINUE
      XG=0.0
      YG=0.0
      ZG=0.0
      DO 110 I=1,NAT
      AMAS(4)=AMAS(4)+ALM(I)
      XG=XG+X(I)*ALM(I)
      YG=YG+Y(I)*ALM(I)
      ZG=ZG+Z(I)*ALM(I)
  110 CONTINUE
      XG=XG/AMAS(4)
      YG=YG/AMAS(4)
      ZG=ZG/AMAS(4)
      AMAS(5)=AMAS(4)
      AMAS(6)=AMAS(4)
      PRINT 2,XG,YG,ZG
    2 FORMAT('COORDONNEES DU CENTRE DE GRAVITE',3(3X,F8.4))
    3 FORMAT('MASSE DE LA MOLECULE',3X,F8.3)
    5 FORMAT('MOMENTS D INERTIE',3X,I2,3X,F8.1)
      DO1 I=1,NAT
      R1=X(I)-XG
      R2=Y(I)-YG
      R3=Z(I)-ZG
      YAR(1,1)=YAR(1,1)+ALM(I)*(R2*R2+R3*R3)
      YAR(1,2)=YAR(1,2)-ALM(I)*R1*R2
      YAR(1,3)=YAR(1,3)-ALM(I)*R1*R3
      YAR(2,2)=YAR(2,2)+ALM(I)*(R1*R1+R3*R3)
      YAR(2,3)=YAR(2,3)-ALM(I)*R2*R3
```

```
      YAR(3,3)=YAR(3,3)+ALM(I)*(R1*R1+R2*R2)
    1 CONTINUE
      PRINT 11
   11 FORMAT(5X,'TENSEUR D INERTIE')
      PRINT 10,((YAR(I,J),J=1,3),I=1,3)
   10 FORMAT(5X,3F10.3)
      RAP=1.0E-06
      N=3
      CALL VPV(N,RAP)
      DO 12 I=1,3
      AMAS(I)=YAR(I,I)
      DO13J=1,3
      COD(I,J)=VEC(J,I)
   13 CONTINUE
   12 CONTINUE
      PRINT 3,AMAS(4)
      DO 4 I=1,3
      PRINT 5,I,AMAS(I)
    4 CONTINUE
      PRINT 8
    8 FORMAT(15X,'AXES D INERTIE')
      PRINT9,((COD(I,J),J=1,3),I=1,3)
    9 FORMAT(10X,3F10.5)
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE AXOBLI(J)
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
     1TH05,TH06
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT
      IF(J.GT.2) NTOT=NAT
      DO 1I=1,NTOT
      AX=X(I)
      AY=Y(I)
      AZ=Z(I)
      X(I)=AX*BLI1+AZ*BLI2
      Y(I)=AX*BLI3+AY*BLI4+AZ*BLI5
      Z(I)=AZ*BLI6
    1 CONTINUE
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE AXORTO
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
     1TH05,TH06
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      DO 1I=1,NTOT
      AX=X(I)
      AY=Y(I)
      AZ=Z(I)
      X(I)=AX*TH01+AZ*TH02
      Y(I)=AX*TH03+AY*TH04+AZ*TH05
      Z(I)=AZ*TH06
    1 CONTINUE
      RETURN
      END
```

```
      FUNCTION DISTAN(I,J)
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
C     XYZ,EN ANGSTROM DANS ABC*
      X1=X(I)
      Y1=Y(I)
      Z1=Z(I)
      X2=X(J)
      Y2=Y(J)
      Z2=Z(J)
      DISTAN=SQRT((X2-X1)*(X2-X1)+(Y2-Y1)*(Y2-Y1)+(Z2-Z1)*(Z2-Z1))
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE EQUIL
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON/AXE/COD(3,3),CAP(3,3),CUT(3,3)
      COMMON/DEPART/XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80),XG,YG,ZG
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/FREQ/JT,PAT(6),XO,YO,ZO
      COMMON/GRAVE/XV(16),YV(16),ZV(16),DMAX,IVOL
      COMMON/MAT/P3(6,6),VEC(6,6)
       COMMON/PARA/PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
     1TH05,TH06
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      COMMON/TOUL/KT,POH(10,10),AMAS(6),IOK(10),AMOK(10),ALM(80)
      COMMON/TOE/PO,KP
      COMMON/VALU/IU,IV,IW,U,V,W
      COMMON/WAVE/PHAS(10),VK1,VK2,VK3
      CI=XG*XG+YG*YG+ZG*ZG
      NUR=0
      NAX=50
      PRINT 24
   24 FORMAT(10X,'RECHERCHE DU MINIMUM DE POTENTIEL'////)
      PHI=PO
      PRINT 5,PHI
    5 FORMAT('POTENTIEL DEPART',E12.5)
      DO 10 I=1,3
      DO 11J=1,3
      CUT(I,J)=COD(I,J)
   11 CONTINUE
   10 CONTINUE
      DO 410=1,6
      IF(NSY.LE.1.AND.IO.GT.3) GO TO 4
        IF(KP.LE.2.AND.IO.GT.3) GO TO 4
      IF(CI.LE.0.0001.AND.IO.GT.3) GO TO 4
      ANG=0.
      NI=MOD(IO,3)
      IF(NI.EQ.0)NI=3
      DEL=PAT(IO)/4.
      MOT=0
    1 PO=PHI
    2 IF(IO.LE.3) CALL ROTATI(3,NI,DEL)
      IF(IO.GT.3) CALL TRANS(3,NI,DEL)
      MOT=MOT+1
      CALL GENER
      IF(PHI.GT.PO.AND.MOT.EQ.3) GO TO 3
      IF(PHI.GT.PO.AND.MOT.GT.3) GO TO 21
      ANG=ANG+DEL
      CALL POTEN(PHI)
      PRINT 6,IO,ANG,PHI
      NUR=NUR+1
      IF(NUR.GT.NAX) GO TO 35
      IF(PHI.LT.PO) GO TO 1
    3 DEL=-DEL
      IF(MOT.EQ.1) DEL=2.*DEL
      GO TO 2
   21 PHI=PO
```

```
      4 CONTINUE
        IF(KP.LE.3) GO TO 23
        PRINT 19
        PRINT 18,PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA,PHI
        BZA=ALPHA-1.5707963
        BZB=BETA-1.5707963
        BZC=GAMMA-1.5707963
        DO 15 I=1,6
        IF(BZA.LE.0.001.AND.I.EQ.4) GO TO 15
        IF(BZB.LE.0.001.AND.I.EQ.5) GO TO 15
        IF(BZC.LE.0.001.AND.I.EQ.6) GO TO 15
        IF(I.LE.3) PRA=-PAT(4)/5.
        IF(I.GT.3) PRA=-PAT(1)*3.1415928/900.
        MOT=0
     16 PO=PHI
     17 IF(I.EQ.1) PA=PA+PRA
        IF(I.EQ.2) PB=PB+PRA
        IF(I.EQ.3) PC=PC+PRA
        IF(I.EQ.4) ALPHA=ALPHA+PRA
        IF(I.EQ.5) BETA=BETA+PRA
        IF(I.EQ.6)GAMMA=GAMMA+PRA
        CALL POIN
        CALL GENER
        MOT=MOT+1
        IF(PHI.GT.PO.AND.MOT.EQ.3) GO TO 20
        IF(PHI.GT.PO.AND.MOT.GT.3) GO TO 22
        CALLPOTEN(PHI)
        PRINT 18,PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA,PHI
        NUR=NUR+1
        IF(NUR.GT.NAX) GO TO 35
        IF(PHI.LT.PO) GO TO 16
     20 PRA=-PRA
        IF(MOT.EQ.1) PRA=2.*PRA
        GO TO 17
     22 PHI=PO
     15 CONTINUE
     18 FORMAT(6F10.3,3X,E12.5)
     19 FORMAT(/'VARIATIONS SUR LES PARAMETRES',20X,'POTENTIELS')
      6 FORMAT(I5,3X,'ECART',F10.3,3X,'POTENTIEL',E12.5)
        PRINT 25,PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
     25 FORMAT('PARAMETRES',6F10.3)
     23 PRINT 26
     26 FORMAT('COORDONNEES AU MINIMUM')
        DO 28 I=1,NAT
        XP(I)=X(I)
        YP(I)=Y(I)
        ZP(I)=Z(I)
     28 CONTINUE
        DO 7I=1,NAT
        PRINT 8,X(I),Y(I),Z(I),NUTP(I)
      7 CONTINUE
      8 FORMAT(3F10.4,I5)
        PRINT 27
     27 FORMAT(5X,'AXES PRINCIPAUX D INERTIE'/)
        PRINT 9,((COD(I,J),J=1,3),I=1,3)
      9 FORMAT(3F10.5)
        DO 12 I=1,3
        DO 13J=1,3
```

```
117:            CUT(I,J)=0.0
118:            IF(I.EQ.J) CUT(I,J)=1.0
119:         13 CONTINUE
120:         12 CONTINUE
121:         14  FORMAT('PARAMETRE',F8.3,'POTENTIEL',E12.5)
122:            GO TO 37
123:         35 PRINT 36,NUR
124:         36 FORMAT('APRES',I5,' CALCULS PAS D EQUILIBRE')
125:            DMAX=0.0
126:         37 RETURN
127:            END
```

```
      SUBROUTINE ELEM
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON/AXE/COD(3,3),CAP(3,3),CUT(3,3)
      COMMON/DEPART/XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80),XG,YG,ZG
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/FREQ/JT,PAT(6),XO,YO,ZO
      COMMON/GRAVE/XV(10),YV(10),ZV(10),DMAX,IVOL
      COMMON/MAT/P3(6,6),VEC(6,6)
      COMMON/PARA/PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
     1TH05,TH06
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      COMMON/TOE/PO,KP
      COMMON/TOUL/KT,POH(10,10),AMAS(6),IOK(10),AMOK(10),ALM(80)
      COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
      COMMON/WAVE/PHAS(10),VK1,VK2,VK3
      DIMENSION P1(2),P2(6,2)
      DIMENSION OT(3)
      OT(1)=0.0
      OT(2)=0.0
      OT(3)=0.0
      CI=XG*XG+YG*YG+ZG*ZG
      ANO=VK1*VK1+VK2*VK2+VK3*VK3
      DO 30 J=1,NSY
      OT(1)=OT(1)+PHAS(J)*A(1,J)
      OT(2)=OT(2)+PHAS(J)*A(2,J)
      OT(3)=OT(3)+PHAS(J)*A(3,J)
   30 CONTINUE
      DO 38 I=1,6
      DO 39 J=1,6
      P3(I,J)=0.0
   39 CONTINUE
   38 CONTINUE
      PRINT 5,PO
    5 FORMAT('POTENTIEL DEPART',E12.5)
      DO 11 IO=1,6
      IF(KT.LE.1.AND.IO.GT.1)GOTO 11
      NI=MOD(IO,3)
      IF(NI.EQ.0)NI=3
      IF(IO.GT.3.AND.OT(NI).GE.1.0) GO TO 11
      DO 1JO=1,6
      IF(KT.GT.2.AND.JO.GT.IO) GO TO 1
      IF(CI.LE.0.01.AND.IO.LE.3.AND.JO.GT.3.AND.ANO.LE.0.01) GO TO 1
      IF(CI.LE.0.01.AND.IO.GT.3.AND.JO.LE.3.AND.ANO.LE.0.01) GO TO 1
      IF(KT.LE.1.AND.JO.GT.1) GO TO 1
      NJ=MOD(JO,3)
      IF(NJ.EQ.0)NJ=3
      IF(JO.GT.3.AND.OT(NJ).GE.1.0) GO TO 1
      TET=-(PAT(IO))/2.
      XO=XG
      YO=YG
      ZO=ZG
      DO 33I=1,3
      DO 34J=1,3
      COD(I,J)=CAP(I,J)
```

```
      34 CONTINUE
      33 CONTINUE
         DO 35 I=1,NAT
         X(I)=XP(I)
         Y(I)=YP(I)
         Z(I)=ZP(I)
      35 CONTINUE
         CALL GENER
         DO 2 IK=1,2
         IF(IO.GT.3) CALL TRANS(1,NI,TET)
         IF(IO.LE.3) CALL ROTATI(1,NI,TET)
         TUT=-(PAT(JO))/2.
         DO 3 JK=1,2
         IF(JO.LE.3) CALL ROTATI(2,NJ,TUT)
         IF(JO.GT.3) CALL TRANS(2,NJ,TUT)
         IF(IO.EQ.JO.AND.IK.NE.JK)PHI=PO
         IF(IO.EQ.JO.AND.IK.NE.JK) GO TO 12
          CALL POTEN(PHI)
      12 PRINT 4,IO,JO,TET,TUT,PHI
       4 FORMAT(2I4,2F8.2,E12.5)
         P1(JK)=PHI
         TUT=PAT(JO)
       3 CONTINUE
         TUT=-(PAT(JO))/2.
         IF(JO.LE.3) CALL ROTATI(2,NJ,TUT)
         IF(JO.GT.3) CALL TRANS(2,NJ,TUT)
         P2(JO,IK)=(P1(2)-P1(1))/PAT(JO)
         TET=PAT(IO)
       2 CONTINUE
         TET=-(PAT(IO))/2.
         IF(IO.LE.3) CALLROTATI(1,NI,TET)
         IF(IO.GT.3) CALL TRANS(1,NI,TET)
         P3(JO,IO)=(P2(JO,2)-P2(JO,1))/PAT(IO)
       1 CONTINUE
      11 CONTINUE
         PRINT 20
      20 FORMAT(10X,'ELEMENTS DE LA MATRICE DYNAMIQUE')
         PRINT 21,((P3(I,J),J=1,6),I=1,6)
       9 FORMAT(6E12.5)
      21 FORMAT(12X,6E12.5)
         N=6
         PRINT 6,(AMAS(I),I=1,3)
       6 FORMAT('MOMENTS PRINCIPAUX D INERTIE',3(5X,F8.2))
         PRINT 7,AMAS(4)
       7 FORMAT('MASSE DE LA MOLECULE',5X,F8.2)
         IF(KT.LE.1) GO TO 37
         DO 22I=1,6
          IF(I.LE.3) ZAK=6222.2/SQRT(AMAS(I))
          IF(I.GT.3)ZAK=108.62/SQRT(AMAS(I))
         DO 23 J=1,6
          IF(J.LE.3)ZOK=6222.2/SQRT(AMAS(J))
          IF(J.GT.3)ZOK=108.62/SQRT(AMAS(J))
         P3(I,J)=P3(I,J)*ZAK*ZOK
      23 CONTINUE
      22 CONTINUE
          PRINT 20
         PRINT 21,((P3(I,J),J=1,6),I=1,6)
          PRINT 27
```

```
      DO 28 I=1,N
      IF(P3(I,I).LT.0.0) GO TO 50
      OME=SQRT(P3(I,I))
      PRINT 29,I,OME
   28 CONTINUE
      RAP=1.0E-04
      CALL VPV(N,RAP)
      PRINT 20
      PRINT 21,((P3(I,J),J=1,6),I=1,6)
      DO 24 I=1,N
      IF(P3(I,I).LT.0.0) PRINT 31,I,P3(I,I)
      IF(P3(I,I).LT.0.0) GO TO 32
      OME=SQRT(P3(I,I))
      PRINT 29,I,OME
   32 PRINT 16
      DO 14J=1,N
      PRINT 15,(VEC(J,I),J=1,N)
   15 FORMAT(6(3X,F8.5))
   14 CONTINUE
   16 FORMAT(10X,'VECTEUR PROPRE')
   24 CONTINUE
   27 FORMAT('     FREQUENCES AVANT DIAGONALISATION')
   29 FORMAT('      FREQUENCE NUMERO ',I2,5X,F8.2)
   20  FORMAT(' VALEUR NEGATIVE LA MOLECULE N EST PAS EN EQUILIBRE')
   31 FORMAT('VALEUR NEGATIVE',I5,3X,F10.2)
      GO TO 37
   50 PRINT 36
      CALL EXIT
   37 RETURN
      END
```

```
59:           IF(I-IPIV) 370,530,420
60:       370 HTEMP=H(I,IPIV)
61:           ZIJ=H(I,JPIV)
62:           H(I,IPIV)=COSIN*HTEMP+SINE*ZIJ
63:          H(I,JPIV)=-SINE*HTEMP+COSIN*ZIJ
64:           GO TO 530
65:       420 IF(I-JPIV) 430,530,480
66:       430 HTEMP=H(IPIV,I)
67:           ZIJ=H(I,JPIV)
68:           H(IPIV,I)=COSIN*HTEMP+SINE*ZIJ
69:          H(I,JPIV)=-SINE*HTEMP+COSIN*ZIJ
70:           GO TO 530
71:       480 HTEMP=H(IPIV,I)
72:           ZIJ=H(JPIV,I)
73:          H(IPIV,I)=COSIN*HTEMP+SINE*ZIJ
74:          H(JPIV,I)=-SINE*HTEMP+COSIN*ZIJ
75:       530 CONTINUE
76:       540 DO 550 I=1,N
77:          HTEMP=U(I,IPIV)
78:          ZIJ=U(I,JPIV)
79:           U(I,IPIV)=COSIN*HTEMP+SINE*ZIJ
80:       550  U(I,JPIV)=-SINE*HTEMP+COSIN*ZIJ
81:        11 FORMAT(6E12.5)
82:        13 FORMAT(6F8.5)
83:           GO TO 17
84:       900  DO 2 I=1,N
85:           HTEMP=H(I,I)
86:           IPIV=1
87:          DO 3 J=I,N
88:           IF(H(J,J)-HTEMP) 5,3,3
89:         5  JPIV=J
90:           IPIV=2
91:          HTEMP=H(JPIV,JPIV)
92:         3 CONTINUE
93:           GO TO (2,7),IPIV
94:         7 H(JPIV,JPIV)=H(I,I)
95:           H(I,I)=HTEMP
96:          DO 8 JK=1,N
97:           HDIMI=U(JK,I)
98:           U(JK,I)=U(JK,JPIV)
99:           U(JK,JPIV)=HDIMI
100:        8  CONTINUE
101:        2  CONTINUE
102:          PRINT 1,NS
103:        1 FORMAT('NOMBRE D ITERATION',I5)
104:          RETURN
105:          END
```

```
      SUBROUTINE VPV(N,RAP)
      COMMON/MAT/H(6,6),U(6,6)
      DIMENSION X(10),IQ(10)
   10 DO 14 I=1,N
      DO 114 J=1,N
  114 U(I,J)=0.
   14 U(I,I)=1.
   15 NR=0
      HDTES=1.0E20
      NM1=N-1
   17 DO 30 I=1,NM1
      X(I)=0.
      IPL1=I+1
      DO 30 J=IPL1,N
      AHIJ=ABS(H(I,J))
      IF(X(I)-AHIJ) 20,20,30
   20 X(I)=AHIJ
      IQ(I)=J
   30 CONTINUE
   40 DO 70 I=1,NM1
      IF(I-1) 60,60,45
   45 IF(XMAX-X(I)) 60,70,70
   60 XMAX=X(I)
      IPIV=I
      JPIV=IQ(I)
   70 CONTINUE
   80 IF(HDTES)90,90,85
   85 IF(XMAX-HDTES) 90,90,148
   90 AH11=ABS(H(1,1))
   93 HDIMI=AH11
      DO 110 I=2,N
      AHII=ABS(H(I,I))
   96 IF(HDIMI-AHII) 110,110,100
  100 HDIMI=AHII
  110 CONTINUE
      HDTES=HDIMI*RAP
      IF(HDTES-XMAX) 148,900,900
  148 NR=NR+1
  150 ZII=H(IPIV,IPIV)
      ZJJ=H(JPIV,JPIV)
      ZIJ=H(IPIV,JPIV)
      DIFF=ZII-ZJJ
      IF(DIFF) 120,121,121
  120 TACT=-2.
      HIPJP=-DIFF
      GO TO 122
  121 TACT=2.
      HIPJP=DIFF
  122 TAN=TACT*ZIJ
      TAD=HIPJP+SQRT((DIFF**2)+4.0*(ZIJ**2))
  777 TANG=TAN/TAD
   12 FORMAT('TANGENTE',3X,F8.5)
      COSIN=1./SQRT(1.+TANG**2)
      SINE=TANG*COSIN
      H(IPIV,IPIV)=COSIN**2*(ZII+TANG*(2.*ZIJ+TANG*ZJJ))
      H(JPIV,JPIV)=COSIN**2*(ZJJ-TANG*(2.*ZIJ-TANG*ZII))
      H(IPIV,JPIV)=0.
      DO 530 I=1,N
```

```
      SUBROUTINE POTEN(PHI)
C     PHI=POTENTIEL DE VAN DER WAALS
      COMMON/DEPART/XP,YP,ZP,NUTP
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      DIMENSION XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80)
      PHI=0.
      NOT=NAT+1
      DO 1 I=1,NAT
      NI=NUTP(I)
      DO 2 J=NOT,NTOT
      F=DISTAN(I,J)
      NM=MOD(J,NAT)
      IF(NM.EQ.0)NM=NAT
      NJ=NUTP(NM)
C     IF(MOD(J,50).EQ.0)PRINT 7,J,NM,NJ,CHARGE
    7 FORMAT(3I5,F7.4)
      KB=IT(NI,NJ)
      GO TO (4,5,6),KB
    4 PHI=PHI+QA(NI,NJ)*(F**(-12))-QB(NI,NJ)*(F**(-6))
      GO TO 2
    5 PHI=PHI+QA(NI,NJ)*EXP(-QB(NI,NJ)*F)-QC(NI,NJ)*(F**(-6))
      GO TO 2
    6 PHI=PHI+(QA(NI,NJ)*EXP(-QB(NI,NJ)*F)-QC(NI,NJ))*(F**(-6))
    2 CONTINUE
    1 CONTINUE
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE PBIN
      COMMON /PARA/PA,PB,PC,ALPHA,BETA,GAMMA
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH04,
     1TH05,TH06
      COSBET=(COS(GAMMA)*COS(ALPHA)-COS(BETA))/(SIN(GAMMA)*SIN(ALPHA)
      SINBET=SQRT(1.-COSBET*COSBET)
      TH01=PA*SIN(GAMMA)
      TH02=-PC*SIN(ALPHA)*COSBET
      TH03=PA*COS(GAMMA)
      TH04=PB
      TH05=PC*COS(ALPHA)
      TH06=PC*SIN(ALPHA)*SINBET
      BLI1=1./(PA*SIN(GAMMA))
      BLI2=COSBET/(PA*SIN(GAMMA)*SINBET)
      BLI3=-COS(GAMMA)/(PB*SIN(GAMMA))
      BLI4=1./PB
      BLI5=-(COS(ALPHA)*SIN(GAMMA)+COS(GAMMA)*SIN(ALPHA)*COSBET)/
     1(PB*SIN(ALPHA)*SIN(GAMMA)*SINBET)
      BLI6=1./(PC*SIN(ALPHA)*SINBET)
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE GENER
C     GENERE LES POSITIONS ATOMIQUES
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON/DEPART/XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80),XG,YG,ZG
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/GRAVE/XV(16),YV(16),ZV(16),DMAX,IVOL
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH0
     1TH05,TH06
      COMMON/PDT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/FREQ/JT,PAT(6),X0,Y0,Z0
      COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
      CALL AXOBLI(3)
      NMOL=0
      IF(IVOL.EQ.1) PRINT 21
      DO 1 J=1,NSY
      XU=XV(J)-XV(1)
      YU=YV(J)-YV(1)
      ZU=ZV(J)-ZV(1)
      XB=XU*TH01+ZU*TH02
      YB=XU*TH03+YU*TH04+ZU*TH05
      ZB=ZU*TH06
      D=SQRT(XB*XB+YB*YB+ZB*ZB)
      IF(D.GT.DMAX)GO TO 1
      NMOL=NMOL+1
      IF(IVOL.EQ.1)PRINT 22,NMOL,D
   22 FORMAT('MAILLE ORIGINE',I5,F8.3)
      DO 2 I=1,NAT
      IA=(J-1)*NAT+I
      X(IA)=X(I)*A(1,J)+B(1,J)
      Y(IA)=Y(I)*A(2,J)+B(2,J)
      Z(IA)=Z(I)*A(3,J)+B(3,J)
    2 CONTINUE
    1 CONTINUE
      IB=IA
      DO 12 L=1,IU
      AU=FLOAT(L)-(U+1.)
      DO 13 M=1,IV
      AV=FLOAT(M)-(V+1.)
      DO 14 N=1,IW
      AW=FLOAT(N)-(W+1.)
      IF(AU.EQ.0.0.AND.AV.EQ.0.0.AND.AW.EQ.0.0)GO TO 14
      DO 5 KM=1,NSY
      XU=AU+XV(KM)-XV(1)
      YU=AV+YV(KM)-YV(1)
      ZU=AW+ZV(KM)-ZV(1)
      XB=XU*TH01+ZU*TH02
      YB=XU*TH03+YU*TH04+ZU*TH05
      ZB=ZU*TH06
      D=SQRT(XB*XB+YB*YB+ZB*ZB)
      IF(D.GT.DMAX) GO TO 5
      NMOL=NMOL+1
      IF(IVOL.EQ.1) PRINT 20,AU,AV,AW,NMOL,D
   20 FORMAT(10X,3F6.1,I5,F10.3)
      IDE=(KM-1)*NAT+1
      IFIN=KM*NAT
      DO 6 K=IDE,IFIN
```

```
      IB=IB+1
      X(IB)=X(K)+AU
      Y(IB)=Y(K)+AV
      Z(IB)=Z(K)+AW
    6 CONTINUE
    5 CONTINUE
   14 CONTINUE
   13 CONTINUE
   12 CONTINUE
      NTOT=IB
      CALL AXOR TO
      IVOL=0
   21 FORMAT('MOLECULES PRISES EN COMPTE')
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE TRANS(J,N,TET)
C SI J=1 LE CENTRE DE ROTATION SE DEPLACE
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON/AXE/COD(3,3),CAP(3,3),CUT(3,3)
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/FREQ/JT,PAT(6),XO,YO,ZO
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,THO1,THO2,THO3,THO4,
     1THO5,THO6
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
      COMMON/WAVE/PHAS(10),VK1,VK2,VK3
      U1=CUT(N,1)
      U2=CUT(N,2)
      U3=CUT(N,3)
      DO 1 I=1,NAT
      X1(I)=TET*U1
      Y1(I)=TET*U2
      Z1(I)=TET*U3
    1 CONTINUE
      IF(J.EQ.2) GO TO 2
      YO=XO+TET*U1
      YO=YO+TET*U2
      ZO=ZO+TET*U3
      IF(J.LT.3) GO TO 2
      DO 3 I=1,NAT
      X(I)=X(I)+X1(I)
      Y(I)=Y(I)+Y1(I)
      Z(I)=Z(I)+Z1(I)
    3 CONTINUE
      GO TO 4
    2 JT=2
      CALL DEGENE
    4 RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE ROTATI(J,N,TET)
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON/AXE/COD(3,3),CAP(3,3),CUT(3,3)
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/FRED/JT,PAT(6),XO,YO,ZO
      COMMON/OPE/TETU
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,TH01,TH02,TH03,TH0
     1TH05,TH06
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),QT(10,10),RMAX
      COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
      COMMON/WAVE/PHAS(10),VK1,VK2,VK3
C     SI J=1 LES AXES TOURNENT
      TETU=TET*3.141592/180.
      U1=COD(N,1)
      U2=COD(N,2)
      U3=COD(N,3)
      DO 1I= 1,NAT
      R1=X(I)-XO
      R2=Y(I)-YO
      R3=Z(I)-ZO
      UR=U1*R1+U2*R2+U3*R3
      X1(I)=(UR*U1-R1)
      Y1(I)=(UR*U2-R2)
       Z1(I)=(UR*U3-R3)
      X2(I)=(U2*R3-R2*U3)
      Y2(I)=(U3*R1-R3*U1)
      Z2(I)=(U1*R2-R1*U2)
    1 CONTINUE
      IF(J.EQ.2) GO TO 2
      BC=COS(TETU)
      BS=SIN(TETU)
      DO3 NJ=1,3
      IF(NJ.EQ.N)GO TO 3
      R1=COD(NJ,1)
      R2=COD(NJ,2)
      R3=COD(NJ,3)
      S1=(BC-1.)*R1
      S2=(BC-1.)*R2
      S3=(BC-1.)*R3
      T1=(U2*R3-R2*U3)*BS
      T2=(U3*R1-R3*U1)*BS
      T3=(U1*R2-R1*U2)*BS
      COD(NJ,1)=COD(NJ,1)+S1+T1
      COD(NJ,2)=COD(NJ,2)+S2+T2
      COD(NJ,3)=COD(NJ,3)+S3+T3
    3 CONTINUE
      IF(J.LT.3) GO TO 2
      DO 4 I=1,NAT
      X(I)=X(I)+X1(I)*(1.-BC)+X2(I)*BS
      Y(I)=Y(I)+Y1(I)*(1.-BC)+Y2(I)*BS
      Z(I)=Z(I)+Z1(I)*(1.-BC)+Z2(I)*BS
    4 CONTINUE
      GO TO 5
    2 JT=1
      CALL DEGENE
    5 RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE DEGENE
      COMMON/GRAVE/XV(16),YV(16),ZV(16),DMAX,IVOL
      COMMON/OPE/TETU
      COMMON/FREQ/JT,PAT(6),XO,YO,ZO
      COMMON/PASSE/BLI1,BLI2,BLI3,BLI4,BLI5,BLI6,THO1,THO2,THO3,THO
     1THO5,THO6
      COMMON/VOLU/IU,IV,IW,U,V,W
      COMMON/DOUBLE/X1(500),Y1(500),Z1(500),X2(500),Y2(500),Z2(500)
      COMMON/EQUIV/A(3,16),B(3,16)
      COMMON/ATOME/NAT,NSY,NG,NTOT,NES,NMOL
      COMMON X,Y,Z
      DIMENSION X(7000),Y(7000),Z(7000)
      COMMON/WAVE/PHAS,VK1,VK2,VK3
      COMMON/POT/QA(10,10),QB(10,10),QC(10,10),IT(10,10),RMAX
      COMMON/DEPART/XP(80),YP(80),ZP(80),NUTP(80),XG,YG,ZG
      DIMENSION PHAS(10)
      IF(IVOL.EQ.1) PRINT 21
      NMOL=0
      DO 1 J=1,NSY
      XU=XV(J)-XV(1)
      YU=YV(J)-YV(1)
      ZU=ZV(J)-ZV(1)
      XB=XU*THO1+ZU*THO2
      YB=XU*THO3+YU*THO4+ZU*THO5
      ZB=ZU*THO6
      D=SQRT(XB*XB+YB*YB+ZB*ZB)
      IF(D.GT.DMAX) GO TO 1
      NMOL=NMOL+1
      IF(IVOL.EQ.1)PRINT 22,NMOL,D
   22 FORMAT('MAILLE ORIGINE',I5,F8.3)
      IF(JT.EQ.2) GO TO 2
      TETA=TETU*PHAS(J)
      BC=COS(TETA)
      BS=SIN(TETA)
    2 DO 3I=1,NAT
      IA=(J-1)*NAT+I
      IF(JT.EQ.2) GO TO 4
      X1(IA)=X1(I)*A(1,J)
      Y1(IA)=Y1(I)*A(2,J)
      Z1(IA)=Z1(I)*A(3,J)
      X2(IA)=X2(I)*A(1,J)
      Y2(IA)=Y2(I)*A(2,J)
      Z2(IA)=Z2(I)*A(3,J)
      X(IA)=X(IA)+X1(IA)*(1.-BC)+X2(IA)*BS
      Y(IA)=Y(IA)+Y1(IA)*(1.-BC)+Y2(IA)*BS
      Z(IA)=Z(IA)+Z1(IA)*(1.-BC)+Z2(IA)*BS
      GO TO 3
    4 X1(IA)=X1(I)*A(1,J)
      Y1(IA)=Y1(I)*A(2,J)
      Z1(IA)=Z1(I)*A(3,J)
      X(IA)=X(IA)+X1(IA)*PHAS(J)
      Y(IA)=Y(IA)+Y1(IA)*PHAS(J)
      Z(IA)=Z(IA)+Z1(IA)*PHAS(J)
    3 CONTINUE
    1 CONTINUE
      IB=IA
      DO 5L=1,IU
      AU=FLOAT(L)-(U+1.)
```

```
      DO 6 M=1,IV
      AV=FLOAT(M)-(V+1.)
      DO 14 N=1,IW
      AW=FLOAT(N)-(W+1.)
      IF(AU.EQ.0.0.AND.AV.EQ.0.0.AND.AW.EQ.0.0) GO TO 14
      DO 17 KM=1,NSY
      XU=AU+XV(KM)-XV(1)
      YU=AV+YV(KM)-YV(1)
      ZU=AW+ZV(KM)-ZV(1)
      XB=XU*TH01+ZU*TH02
      YB=XU*TH03+YU*TH04+ZU*TH05
      ZB=ZU*TH06
      D=SQRT(XB*XB+YB*YB+ZB*ZB)
      IF(D.GT.DMAX) GO TO 17
      NMOL=NMOL+1
      IF(IVOL.EQ.1) PRINT 20,AU,AV,AW,NMOL,D
   20 FORMAT(10X,3F6.1,I5,F10.3)
   21 FORMAT('MOLECULES PRISES EN COMPTE')
      TETA=TETU*PHAS(KM)*PHASK
      PHASK=COS((2.*3.14159/26)*(AU*VK1+AV*VK2+AW*VK3))
C VK1 VARIE DE 0.0 A 1.0
      IDE=(KM-1)*NAT+1
      IFIN=KM*NAT
      BC=COS(TETA)
      BS=SIN(TETA)
      DO 18 K=IDE,IFIN
      IB=IB+1
      IF(JT.EQ.2) GO TO 16
      X(IB)=X(IB)+X1(K)*(1.-BC)+X2(K)*BS
      Y(IB)=Y(IB)+Y1(K)*(1.-BC)+Y2(K)*BS
      Z(IB)=Z(IB)+Z1(K)*(1.-BC)+Z2(K)*BS
      GO TO 18
   16 X(IB)=X(IB)+X1(K)*PHASK*PHAS(KM)
      Y(IB)=Y(IB)+Y1(K)*PHASK*PHAS(KM)
      Z(IB)=Z(IB)+Z1(K)*PHASK*PHAS(KM)
   18 CONTINUE
   17 CONTINUE
   14 CONTINUE
    6 CONTINUE
    5 CONTINUE
      NTOT=IB
      RETURN
      END
```

VU

Le Président de la Thèse

J. MEINNEL

VU

Le Directeur de Thèse

J. MEINNEL

VU et APPROUVE
Rennes, le 17 Novembre 1972
Le Directeur de l'U.E.R.

D. GRANDJEAN

VU et PERMIS D'IMPRIMER
Rennes, le 7 Décembre 1972
Le Président de l'Université de RENNES

C. CHAMPAUD.